

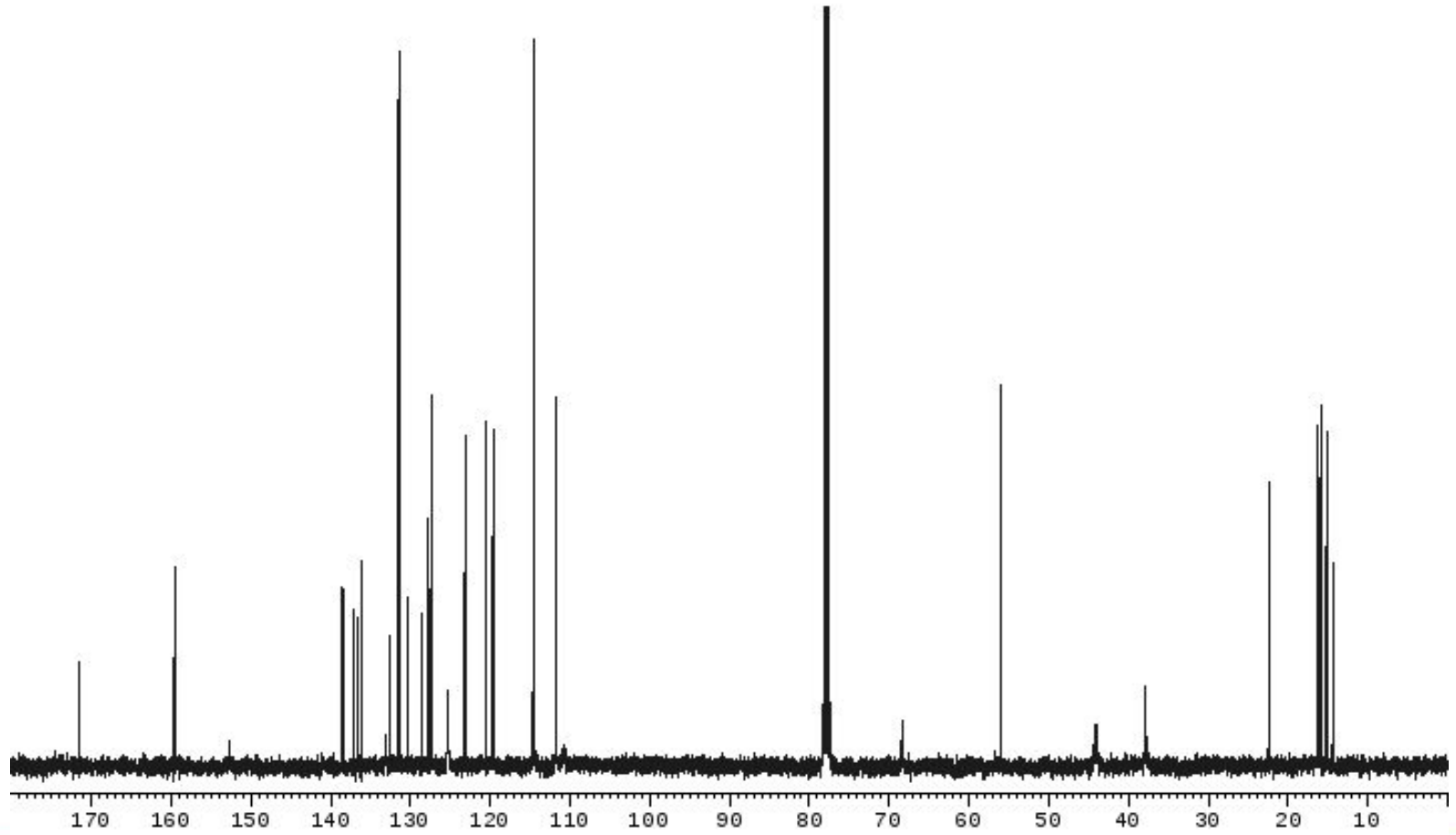
# Инструментальные методы исследования органических веществ



# Спектроскопические методы – ЯМР $^{13}\text{C}$



# ЯМР спектроскопия



# ЯМР спектроскопия



**ЯМР-спектроскопия на ядрах  $^{13}\text{C}$**  – один из методов ЯМР-спектроскопии, использующий регистрацию резонанса ядра изотопа углерода  $^{13}\text{C}$ .

Ядро изотопа  $^{12}\text{C}$  **магнитно неактивно** (спиновое число равно 0).

Ядро изотопа  $^{13}\text{C}$  имеет в основном состоянии **спин 1/2**, его содержание в природе составляет  $\sim 1\%$ .

Чувствительность ядра  $^{13}\text{C}$  составляет лишь  $\sim 1.6\%$  от чувствительности ядра **протона**, а общая чувствительность метода ЯМР  $^{13}\text{C}$  равна  $\sim 1/5700$  от чувствительности ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ .

Сигналы ядер  $^{13}\text{C}$  расщепляются за счёт **спин-спинового** взаимодействия с другими **магнитными ядрами**.

В данном методе используется полное или частичное **подавление спин-спинового взаимодействия**.

# ЯМР спектроскопия



## Некоторые магнитно-активные ядра

Ядро	Природное содержание, %	Спин	Диапазон ХС, м.д.	Стандарт
$^1\text{H}$	99,98	1/2	18...-1	TMS
$^2\text{D}$	0,015	1	18...-1	TMS-d <sub>12</sub>
$^{13}\text{C}$	1,108	1/2	240...-10	TMS
$^{14}\text{N}$	99,63	1	1200...-500	MeNO <sub>2</sub>
$^{15}\text{N}$	0,37	1/2	1200...-500	MeNO <sub>2</sub>
$^{17}\text{O}$	0,037	5/2	1400...-100	H <sub>2</sub> O
$^{19}\text{F}$	100,0	1/2	100...-300	CFCl <sub>3</sub>
$^{29}\text{Si}$	4,70	1/2	100...-400	TMS
$^{31}\text{P}$	100,0	1/2	230...-200	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

## Основные особенности спектроскопии на ядрах $^{13}\text{C}$

- Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрируют с полным **подавлением** спин-спинового взаимодействия с **протонами** – все сигналы являются **синглетами**.
- Сигналы  $^{13}\text{C}$  распределены по **значительно большему диапазону** химических сдвигов по сравнению с диапазоном для ядер  $^1\text{H}$ .
- Интенсивности сигналов  $^{13}\text{C}$  **не коррелируют** с числом ядер углерода.
- Вследствие более **низкой чувствительности** метода ЯМР  $^{13}\text{C}$  по сравнению с ПМР для анализа необходимо **большее количество образца** (от 20 до 100 мг).
- Для данного **дейтерированного** растворителя сигналы ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  имеют **разную мультиплетность**.

# ЯМР спектроскопия



## Основные особенности спектроскопии на ядрах $^{13}\text{C}$

- При регистрации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами все сигналы являются синглетами, если только в молекуле нет других магнитно-активных ядер (например,  $^2\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ).

Природное содержание  $^1\text{H}$  более 99%, поэтому каждое ядро  $^{13}\text{C}$  связано спин-спиновым взаимодействием с каким-то числом протонов. В силу этого в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  без подавления спин-спиновых взаимодействий с протонами обнаруживаются **сложные** перекрывающиеся мультиплеты, которые **трудно интерпретировать**.

- Для дейтерированного растворителя сигналы ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  имеют разную мультиплетность.

Мультиплетность сигнала растворителя в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  вызвана спин-спиновым взаимодействием ядра  $^{13}\text{C}$  с ядрами дейтерия растворителя.

Ядро	Спин
$^2\text{D}$	1

$$2nI + 1$$

# ЯМР спектроскопия



## Основные особенности спектроскопии на ядрах $^{13}\text{C}$

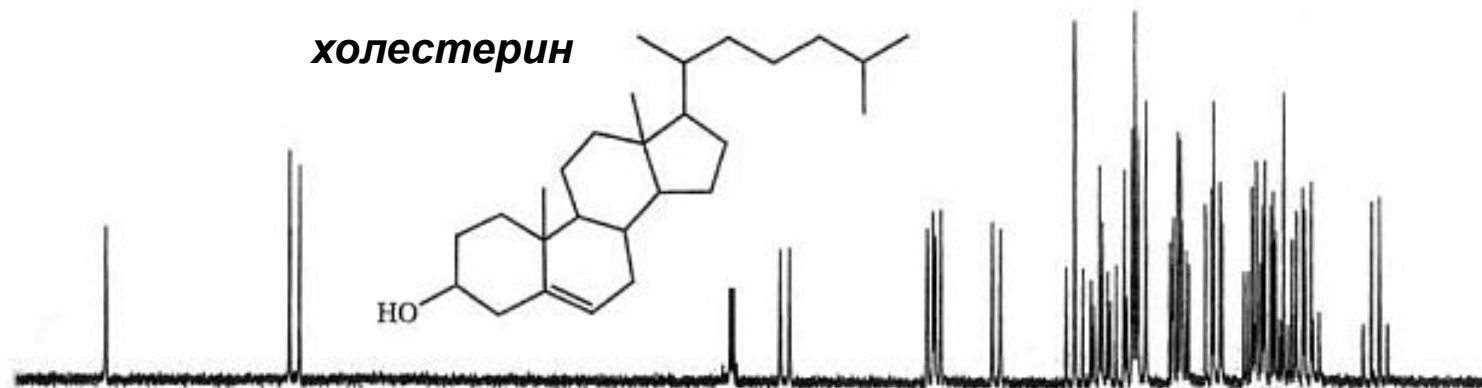
### Сигналы растворителей в спектрах ЯМР

Растворитель	$\text{CDCl}_3$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CD}_3\text{OD}$	$\text{D}_2\text{O}$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
$^1\text{H}$ ЯМР, $\delta$ (м.д.)	7.27	2.50	7.16	3.31 (Me)	4.79	2.04
Мультиплетность	синглет	пентет	синглет	пентет	уш. синглет	пентет
$^{13}\text{C}$ ЯМР, $\delta$ (м.д.)	77.2	39.5	128.1	49.0	-	29.8 (Me) 206.2 (C=O)
Мультиплетность	триплет	септет	триплет	септет	-	септет синглет



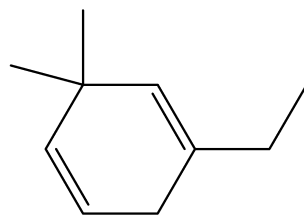
# ЯМР спектроскопия

## Основные особенности спектроскопии на ядрах $^{13}\text{C}$

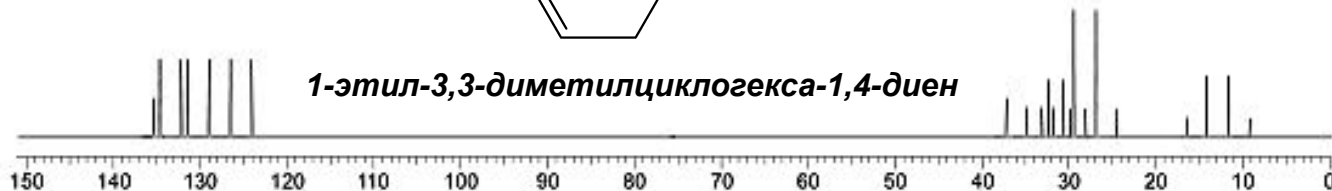


# ЯМР спектроскопия

## Основные особенности спектроскопии на ядрах $^{13}\text{C}$



1-этил-3,3-диметилциклогекса-1,4-диен



Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$   
без подавления  
ССВ  
Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$



Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$   
DEPT-90

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$   
DEPT-135  
Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$   
APT

# ЯМР спектроскопия



## Основные особенности спектроскопии на ядрах $^{13}\text{C}$

- *Сигналы  $^{13}\text{C}$  распределены по значительно большему диапазону химических сдвигов по сравнению с диапазоном для ядер  $^1\text{H}$ .*

Диапазон химических сдвигов обычно составляет около **240** м.д. в слабое поле от сигнала ТМС.

Совпадение химических сдвигов от неэквивалентных атомов углерода **менее вероятно**, чем в спектрах ПМР.

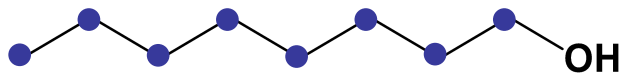
Спектр **смеси** веществ дает **ценную** информацию.

- *Интенсивности сигналов  $^{13}\text{C}$  не коррелируют с числом ядер углерода.*

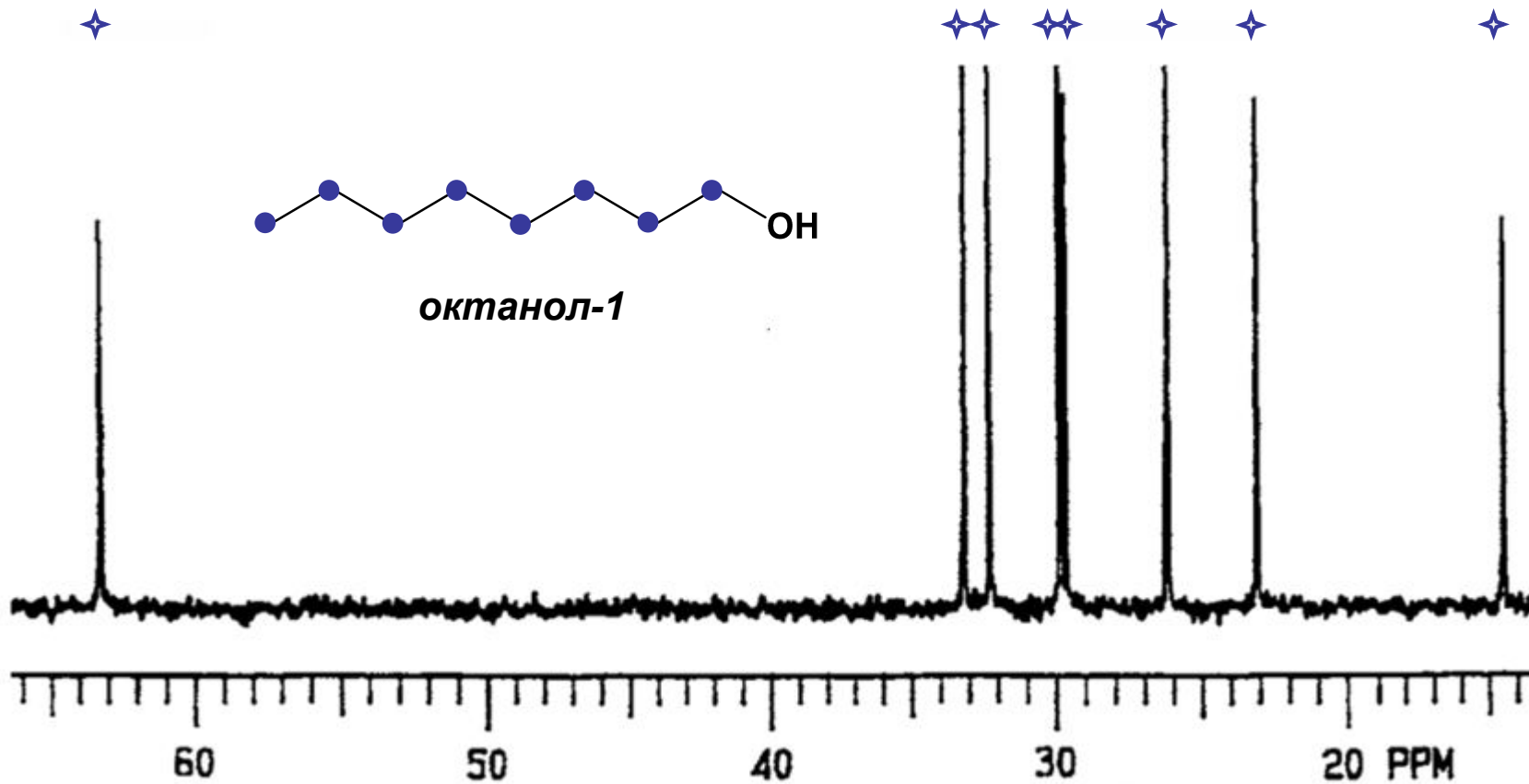
Снятие спектра в режиме подавления спин-спинового взаимодействия от **протонов** приводит к возникновению **ядерного эффекта Оверхаузера** (ЯЭО), что приводит к **увеличению интенсивности** сигнала.

Атомы углерода, не имеющие протонов (**четвертичные С-атомы**), не показывают усиления за счет **ЯЭО** и всегда имеют **низкую интенсивность**.

# ЯМР спектроскопия

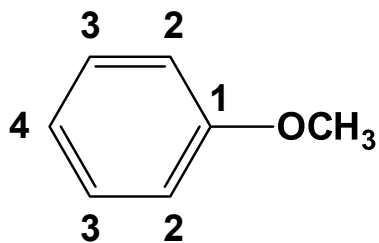


октанол-1

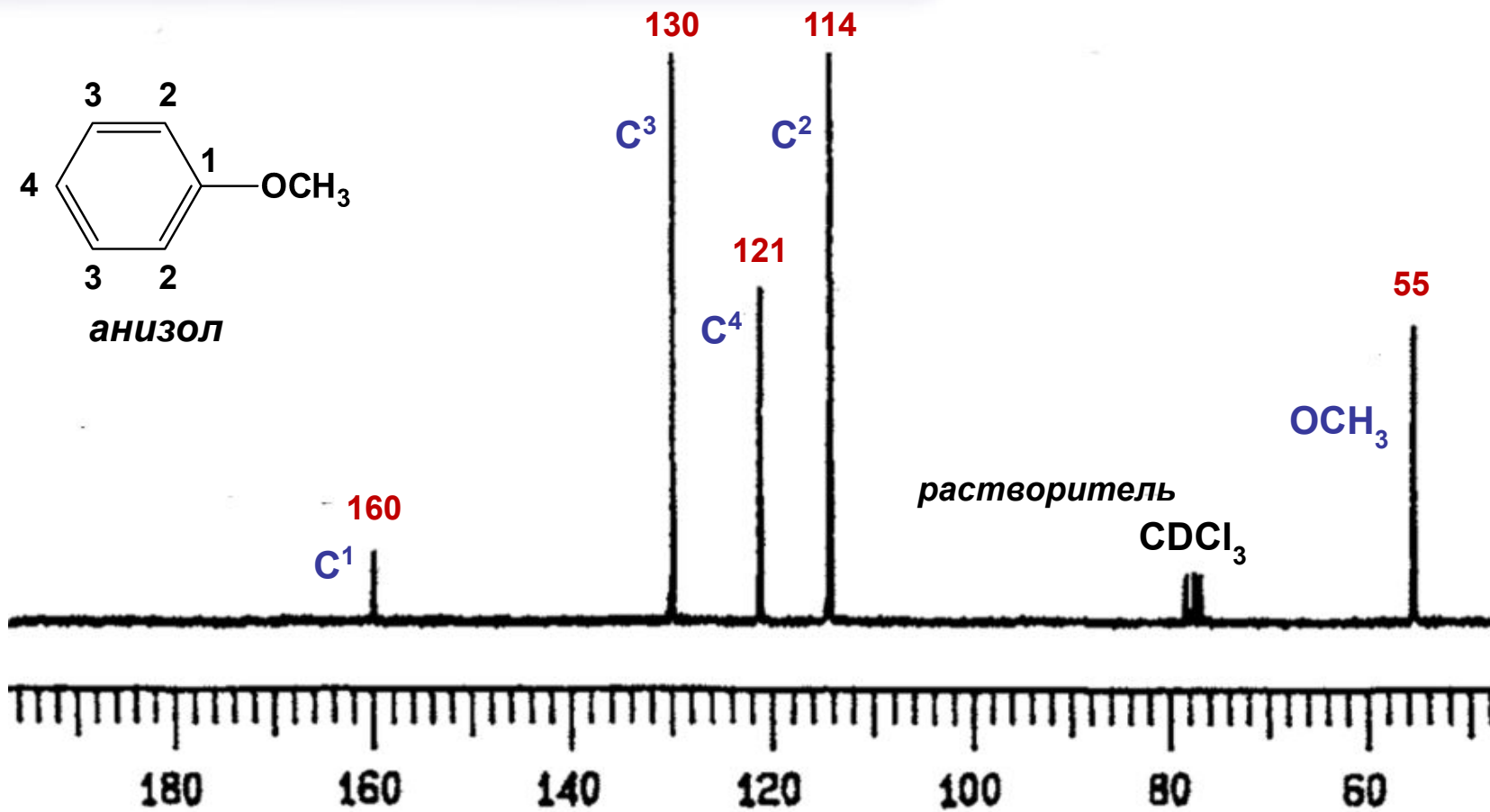


Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$

# ЯМР спектроскопия



анизол

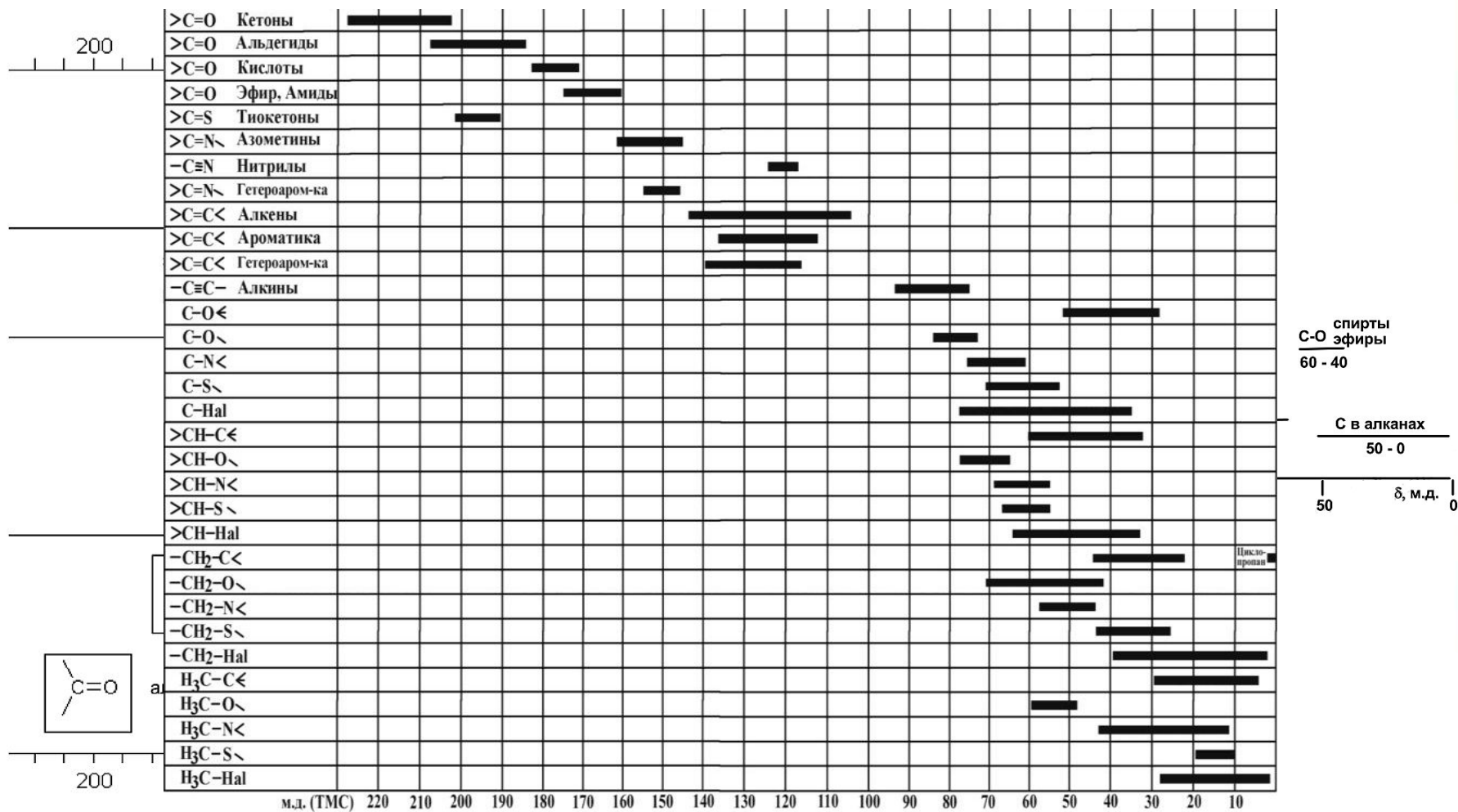


Спектр ЯМР <sup>13</sup>C

# ЯМР спектроскопия



## Химические сдвиги $^{13}\text{C}$

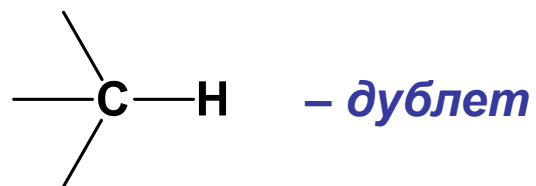
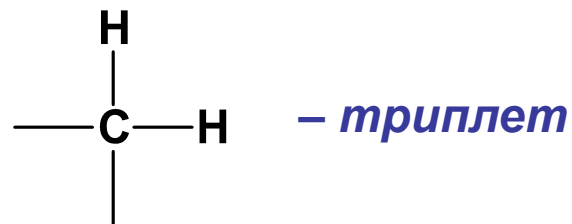
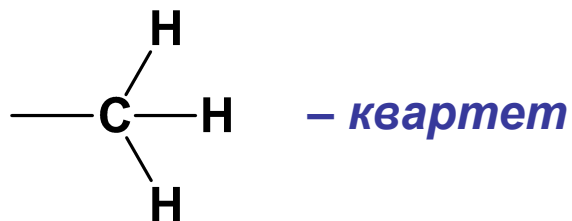


# ЯМР спектроскопия



Сохранение спин-спинового взаимодействия в спектрах  $^{13}\text{C}$

*Мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ :*



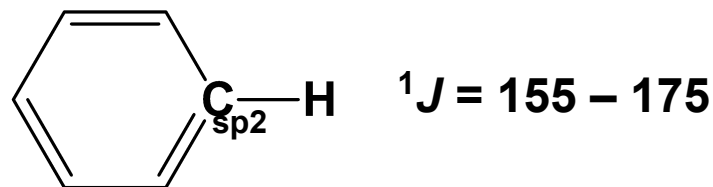
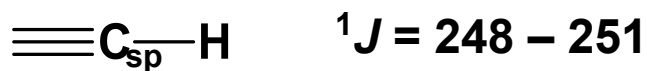
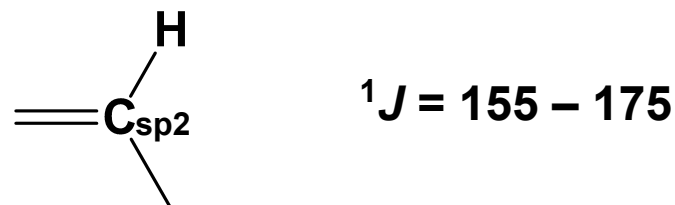
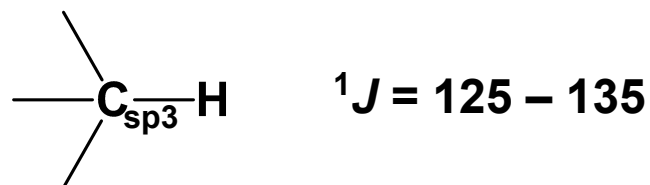
# ЯМР спектроскопия



## Сохранение спин-спинового взаимодействия в спектрах $^{13}\text{C}$

*Константы спин-спинового взаимодействия ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ :*

- Прямые КССВ ядер  $^1J_{\text{CH}}$ , Гц:



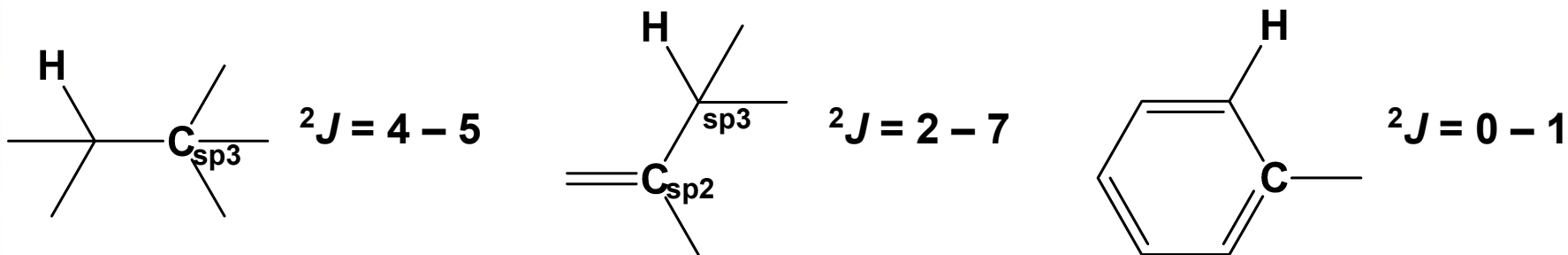


# ЯМР спектроскопия

## Сохранение спин-спинового взаимодействия в спектрах $^{13}\text{C}$

*Константы спин-спинового взаимодействия ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ :*

- Вицинальные КССВ ядер  $^2J_{\text{CH}}$ , Гц:

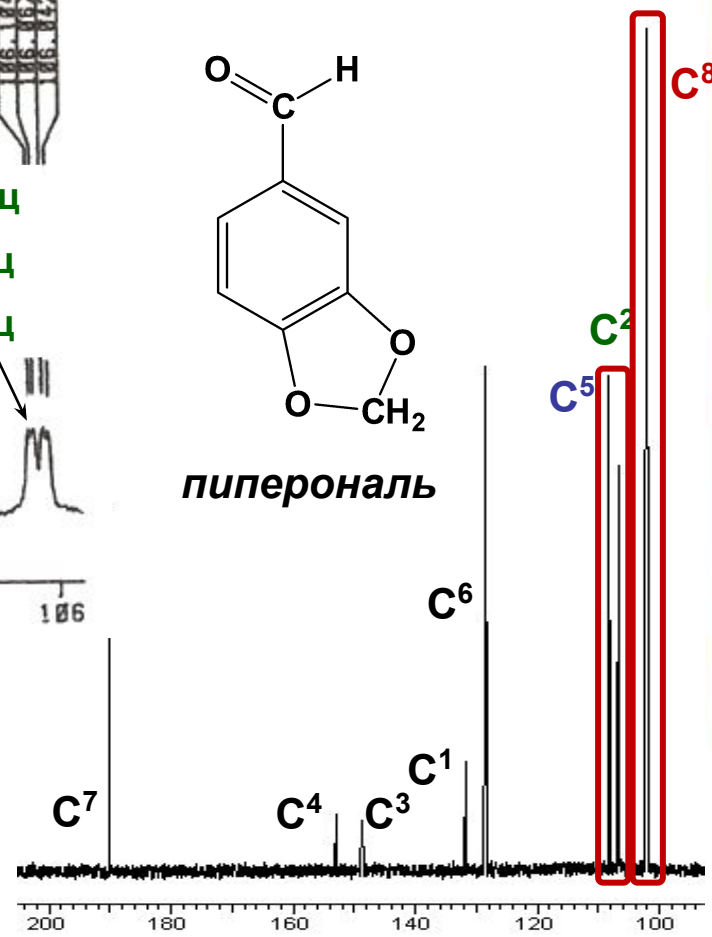
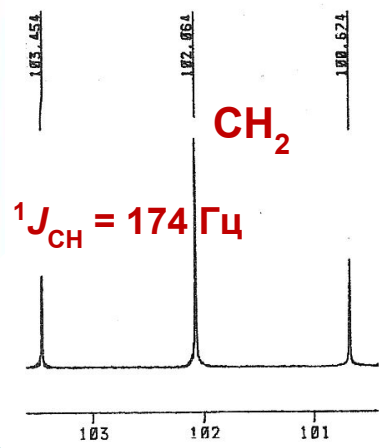
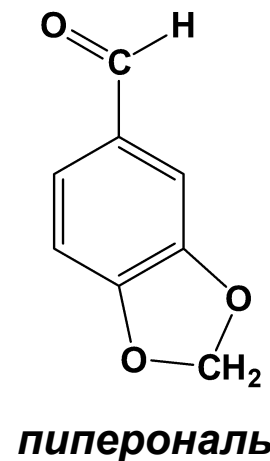
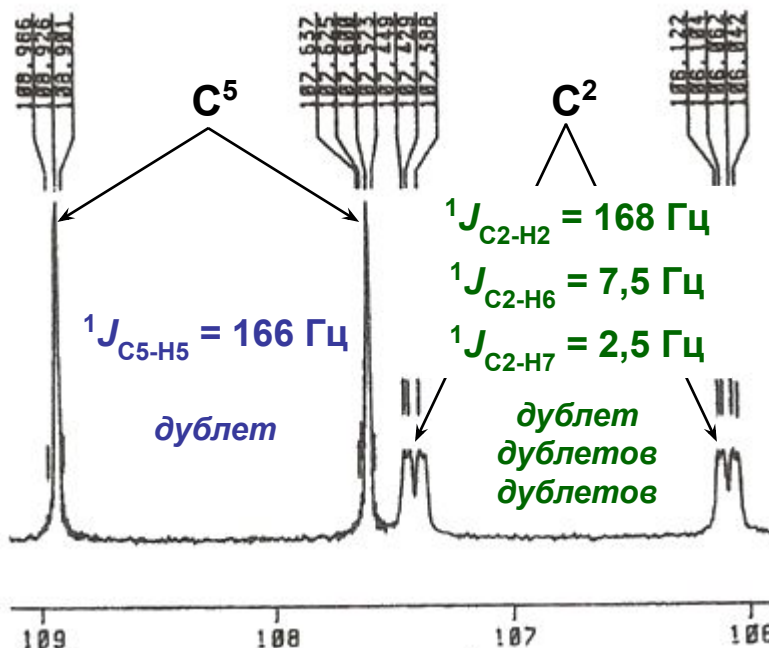
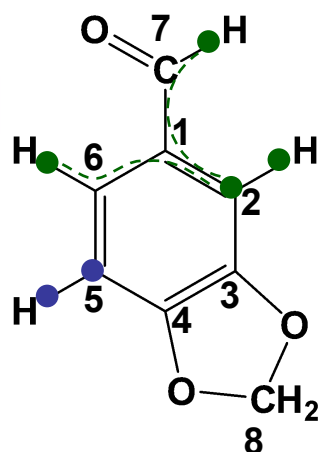


- Геминальные КССВ ядер  $^3J_{\text{CH}}$ , Гц:



# ЯМР спектроскопия

## Сохранение спин-спинового взаимодействия в спектрах $^{13}\text{C}$

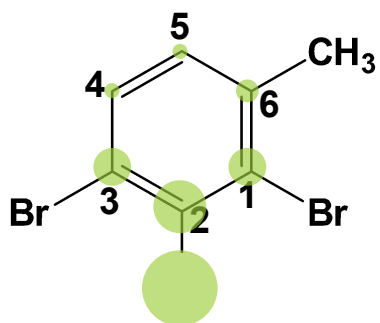


Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$

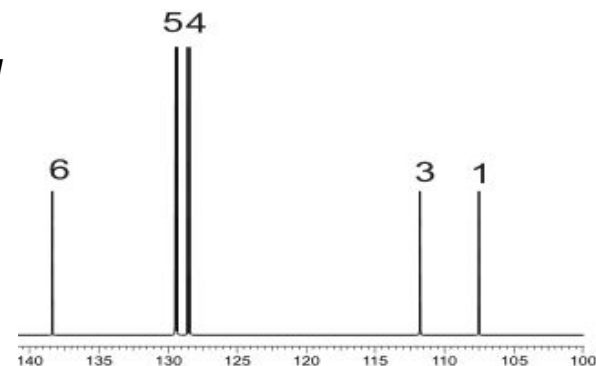
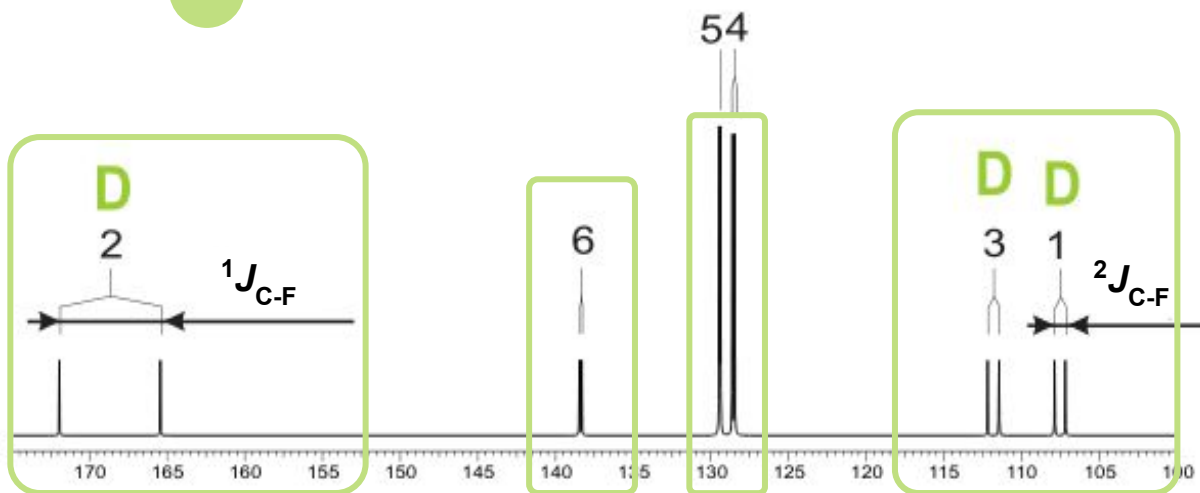
# ЯМР спектроскопия

## Спин-спинового взаимодействия в спектрах $^{13}\text{C}$

*Гетероядерное спин-спиновое взаимодействие:*



1,3-дибром-2-фтор-4-метилбензол



Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  с  
полным подавлением  
ССВ с ядрами  $\text{H}$  и  $\text{F}$

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  без  
подавления ССВ с ядром  
атома  $\text{F}$

## Общие правила для интерпретации спектров $^{13}\text{C}$

Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  в основном зависят от типа **гибридизации атома углерода**, от **электроотрицательности заместителей** и в **меньшей степени от диамагнитной анизотропии**;

Порядок расположения химических сдвигов классов соединений в спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  имеет **сходство**;

Интенсивность сигналов **четвертичного** атома углерода **низкая**;

Для спектров  $^{13}\text{C}$ , как и для  $^1\text{H}$ , полезны уравнения **аддитивности** для замещенных соединений;

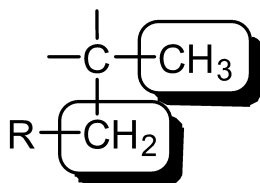
Следует различать в спектре сигнал **растворителя**.

# ЯМР спектроскопия

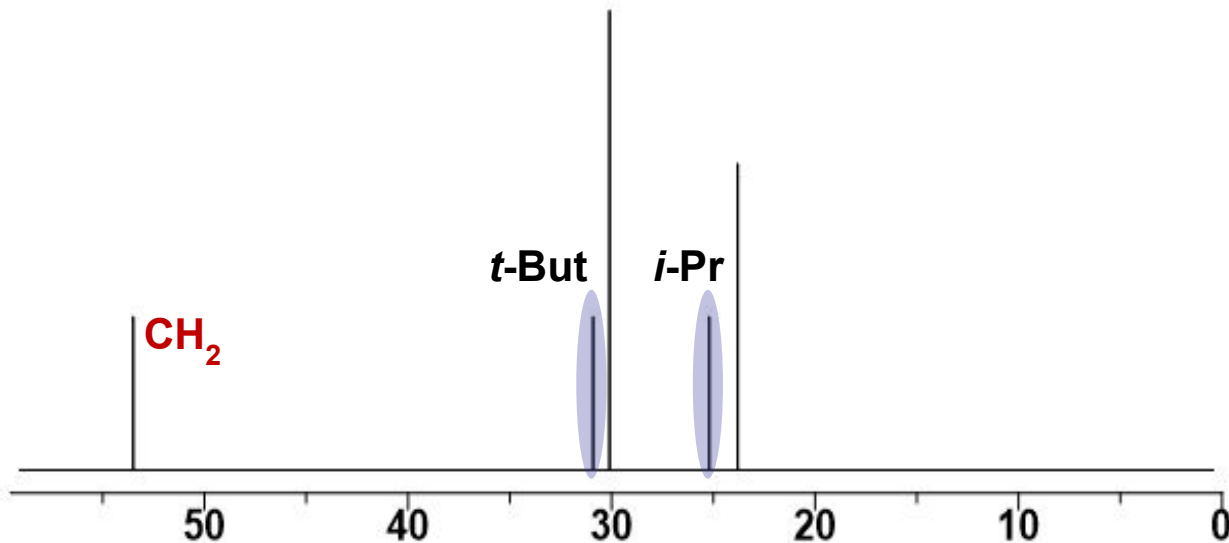
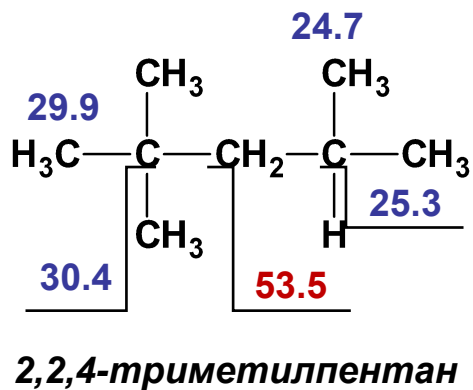


## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

### Алканы



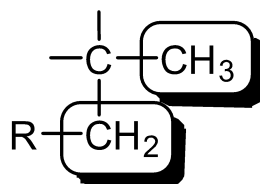
Сигналы алкановых углеводородов наблюдаются в области от ~ 0 до 60 м.д.



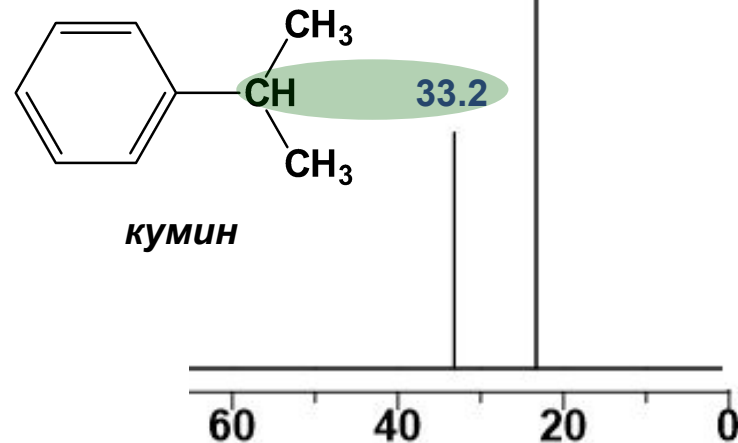
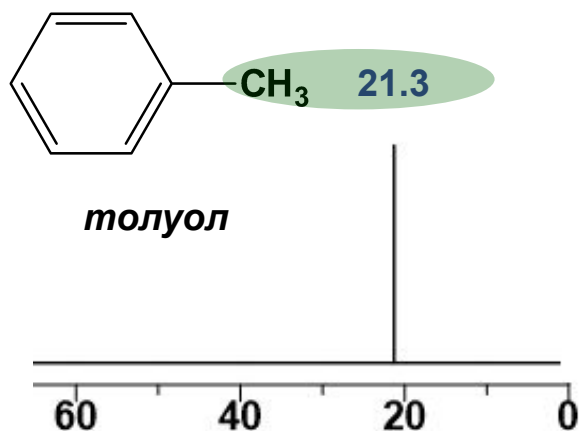
# ЯМР спектроскопия

## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

### Алканы



**Алкилирование** обычно смещает сигнал углерода в **слабое** поле.



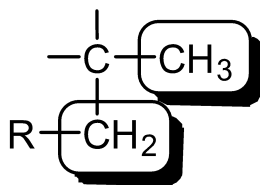
Это справедливо как для  $sp^3$ -гибридизованного углерода (в **алканах**), так и для  $sp^2$ -гибридизованного углерода (в **алкенах**).

# ЯМР спектроскопия

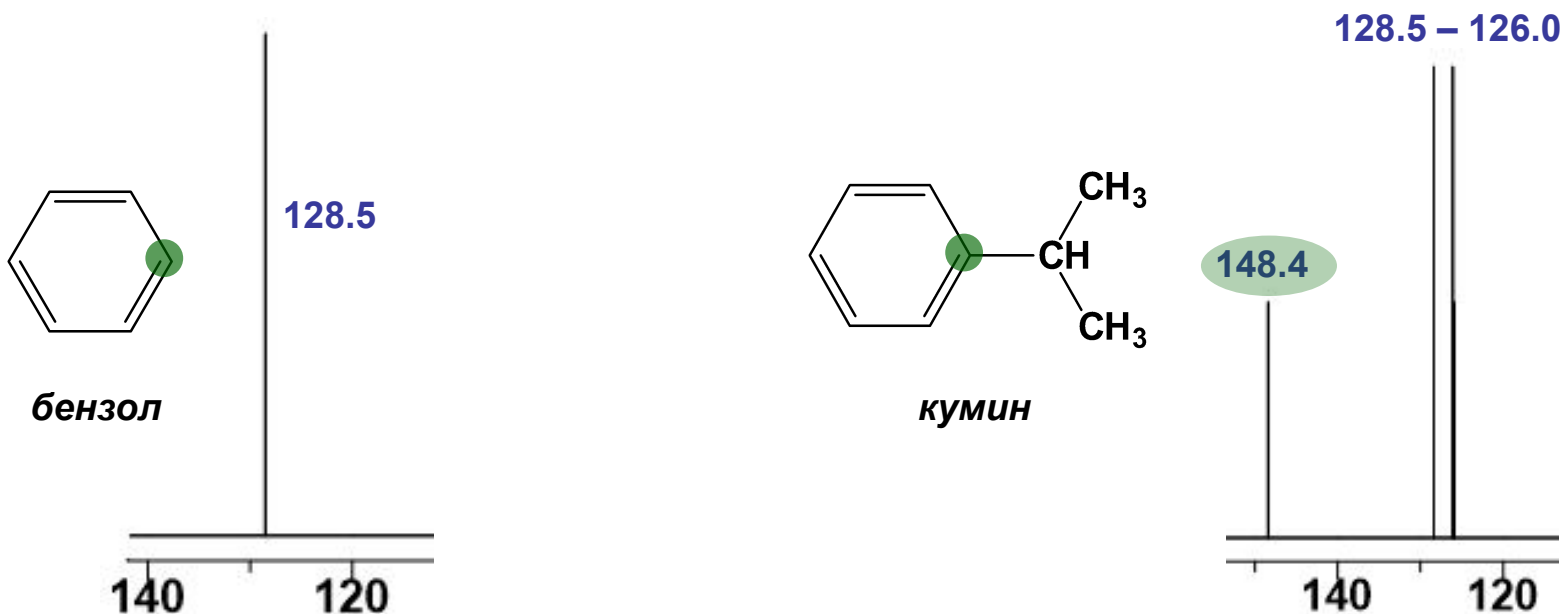


## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

### Алканы



**Алкилирование** обычно смещает сигнал углерода в **слабое** поле.

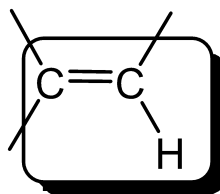


# ЯМР спектроскопия



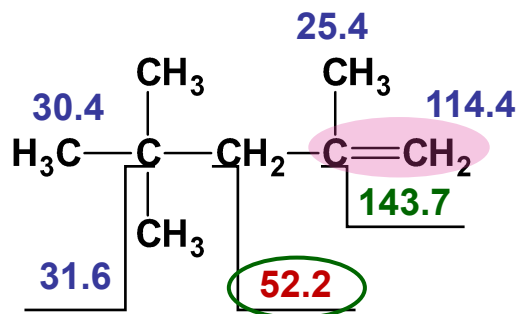
## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

### Алкены

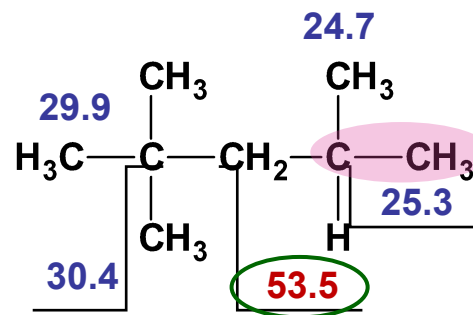


$sp^2$ -гибридизованные атомы углерода **алкенов** дают сигналы в области ~ **110-150** м.д., если заместителями являются алкильные группы.

Двойные связи довольно **слабо** влияют на значение химических сдвигов  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода в молекуле:



2,2,4-триметил-1-пентен



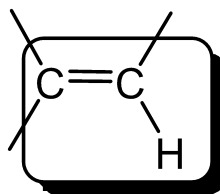
2,2,4-триметилпентан





## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

### Алкены



Как правило, концевые  $=\text{CH}_2$  группы дают сигналы в более **сильных** полях по сравнению с внутренними  $=\text{CH}$  группами, а сигналы фрагментов  $(Z)\text{-CH=CH-}$  находятся в более **сильных** полях по сравнению с их  $(E)$ -аналогами.

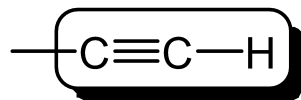
**Центральный** атом углерода ( $=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ) в алкилзамещенных **алленах** дает сигнал в области **200-215** м.д., в то время как **концевые** атомы углерода в группе  $\text{-C=C=C-}$  – в диапазоне **75-80** м.д.

# ЯМР спектроскопия



## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

### Алкины



**sp**-гибридизованные атомы углерода **алкинов**, имеющие в качестве заместителей только **алкильные** группы, дают сигнал в области ~ **65-90** м.д.

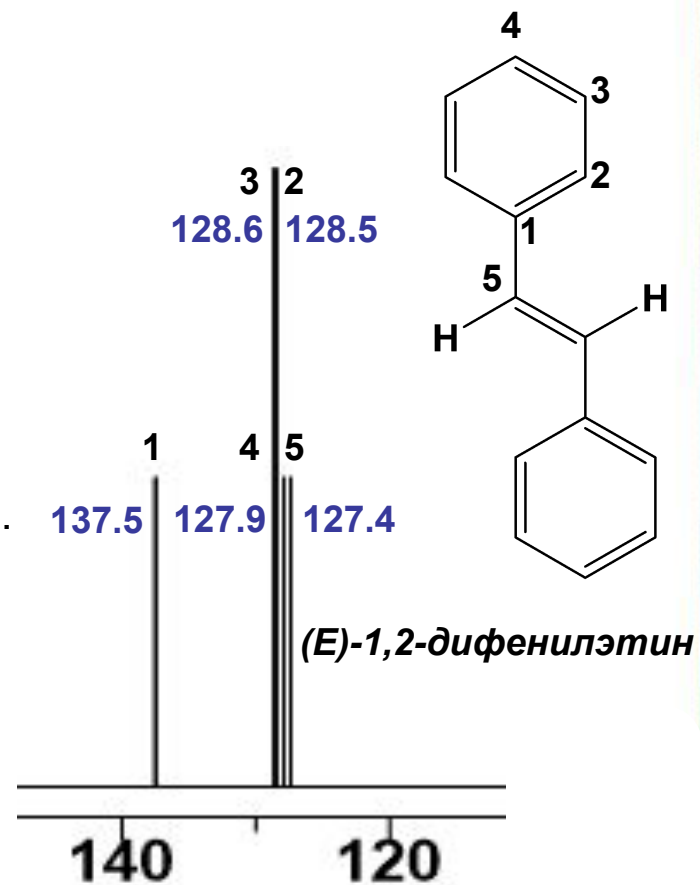
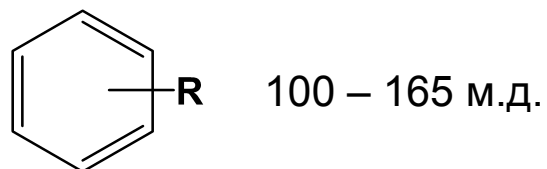
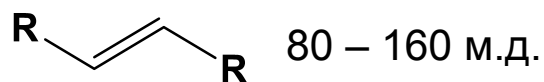
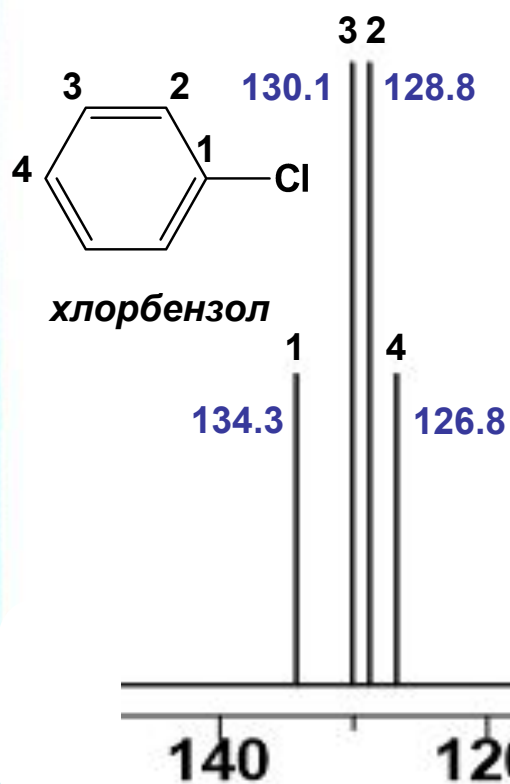
**Ацетиленовая** группа смещает сигнал связанного с ним **sp<sup>3</sup>**-гибридизованного углерода в **слабые** поля на **5-15** м.д.

Концевая группа **≡CH** дает сигнал, **сильно** смещенный в **сильные** поля по сравнению с **нетерминальной** группой **≡CR**.

# ЯМР спектроскопия

## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

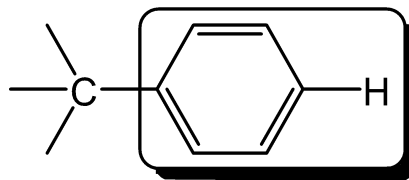
### Кратные связи





## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

### Ароматические соединения



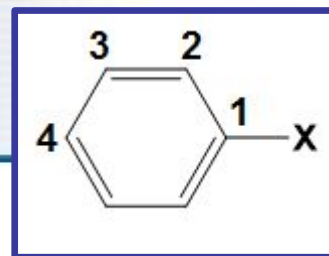
**Бензол** дает сигнал (**синглет**) в спектре  $^{13}\text{C}$  с химическим сдвигом **128.5 м.д.** (растворитель  $\text{CDCl}_3$ ).

В настоящее время накоплен значительный **экспериментальный** материал по данным химических сдвигов **замещенных бензолов**.

На основе этих экспериментальных данных разработаны **аддитивные схемы**, позволяющие определять **влияние заместителей** на химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  в **монозамещенном бензоле**.

$$\delta\text{C}_i = 128.5 + Z_i$$

# ЯМР спектроскопия



$$\delta C_i = 128.5 + Z_i$$

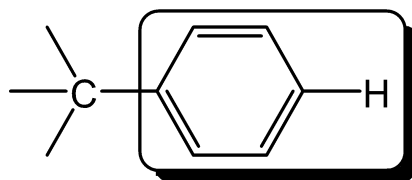
**Влияние заместителей на химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  в монозамещенных бензолах**

Заместитель X	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
-H	0,0	0,0	0,0	0,0
-CH <sub>3</sub>	9,2	0,7	-0,1	-3,0
-CH=CH <sub>2</sub>	8,9	-2,3	-0,1	-0,8
-C≡CH	-6,2	3,6	-0,4	-0,3
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8,1	-1,1	0,5	-1,1
-F	33,6	-13,0	1,6	-4,4
-Cl	5,3	0,4	1,4	-1,9
-Br	-5,4	3,3	2,2	-1,0
-I	-31,2	8,9	1,6	-1,1
-OH	28,8	-12,8	1,4	-7,4
-OCH <sub>3</sub>	33,5	-14,4	1,0	-7,7
-NH <sub>2</sub>	18,2	-13,4	0,8	-10,0
-CHO	8,2	1,2	0,5	5,8
-COOH	2,1	1,6	-0,1	5,2
-NO <sub>2</sub>	19,9	-4,9	0,9	6,1
-C≡N	-16,0	3,5	0,7	4,3

# ЯМР спектроскопия

## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

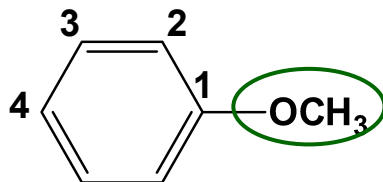
Ароматические соединения



Пример:

Цель: на основе данных таблицы инкрементов рассчитать химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  в *анизоле*.

$$\delta C_i = 128.5 + Z_i$$



Заместитель X	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
$-\text{OCH}_3$	33,5	-14,4	1,0	-7,7

$$\delta C_1 = 128.5 + Z_1 = 128.5 + 33.5 = \mathbf{162} \text{ м.д.}$$

$$\delta_{\text{эксп}} = \mathbf{159.7} \text{ м.д.}$$

$$\delta C_2 = 128.5 + Z_2 = 128.5 - 14.4 = \mathbf{114.1} \text{ м.д.}$$

$$\delta_{\text{эксп}} = \mathbf{114.0} \text{ м.д.}$$

$$\delta C_3 = 128.5 + Z_3 = 128.5 + 1.0 = \mathbf{129.5} \text{ м.д.}$$

$$\delta_{\text{эксп}} = \mathbf{129.5} \text{ м.д.}$$

$$\delta C_4 = 128.5 + Z_4 = 128.5 - 7.7 = \mathbf{120.8} \text{ м.д.}$$

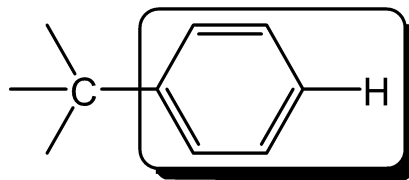
$$\delta_{\text{эксп}} = \mathbf{120.7} \text{ м.д.}$$

# ЯМР спектроскопия



## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

Ароматические соединения



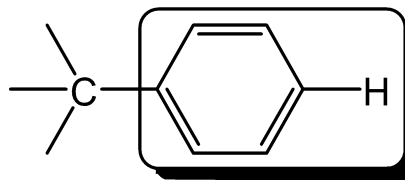
В **монозамещенных** ароматических соединений на сдвиги *пара*- и *мета*-углеродов влияют **заместители**: **электронодонорные** смещают сигналы в **сильные** поля, а **электроноакцепторные** – в **слабые**.

Химические сдвиги *орто*-атомов углерода зависят от заместителей **не столь однозначным образом**.

# ЯМР спектроскопия

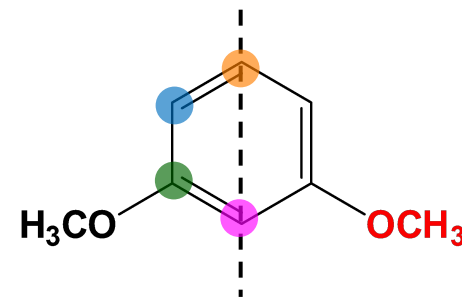
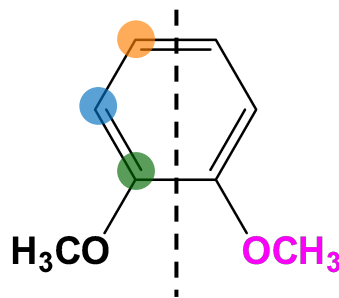
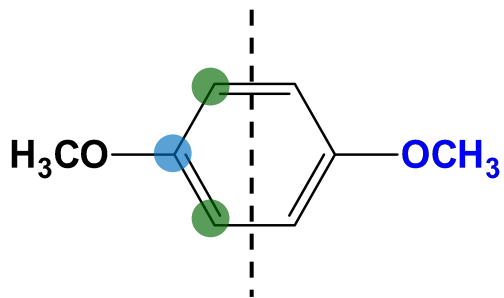
## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

### Ароматические соединения



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  могут быть использованы для распознавания **типа замещения** в ароматических соединениях.

Если в кольце имеются **два одинаковых** заместителя, то в спектре для **пара**-изомера в ароматической области будут **два** пика, для **орто**-изомера – **три**, а для **мета**-изомера – **четыре**:



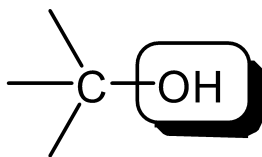


# ЯМР спектроскопия

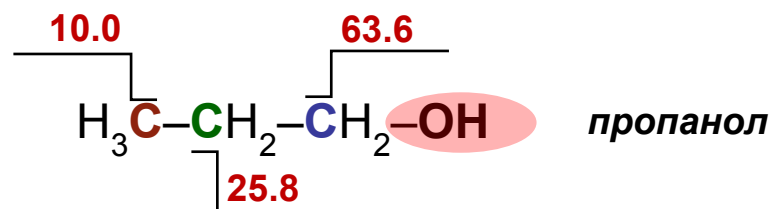
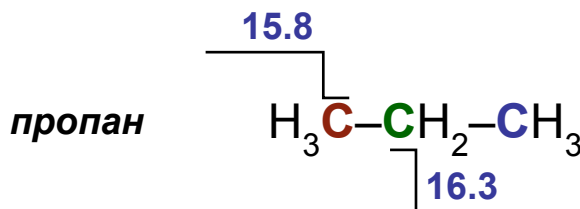


## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

### Спирты



Замена протона в **алкане** на **ОН-группу** смещает сигнал в **слабые** поля на **35-55 м.д.** для атома **С-1**, на **5-15 м.д.** для углерода **С-2** и в **сильные** поля для атома **С-3**.

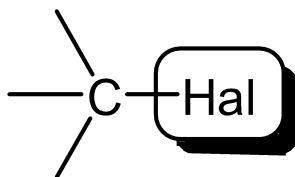


Для обнаружения спиртовой группы полезно использовать реакцию **ацетилирования**. При этом сигнал атома **С-1** сместится в **слабые** поля на **2.5-4.5 м.д.**, а сигнал **С-2** атома – в **сильные** поля на такую же величину.



## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

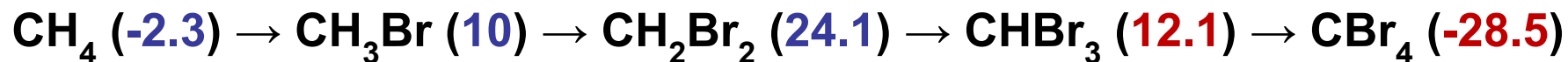
Галогенсодержащие соединения



Эффекты, вызванные присутствием атома **галогена** в молекуле, довольно **сложны**.

Наличие **одного** атома **фтора** в  $\text{CH}_3\text{F}$  (**75.4** м.д.) приводит к **значительному** смещению сигнала по сравнению с  $\text{CH}_4$  (**-2.3** м.д.), что объясняется **электроотрицательностью** фтора.

Однако для атомов **брома** и **йода** возникает «**эффект тяжелого атома**».

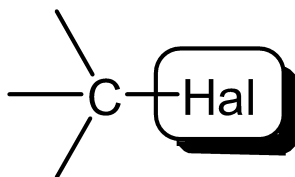


# ЯМР спектроскопия



## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

Галогенсодержащие соединения



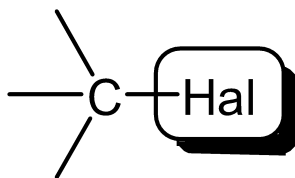
Для атома углерода в  $\text{CH}_3\text{I}$  (**-139.9** м.д.) также наблюдается сильное смещение в **сильное** поле по сравнению с углеродным сигналом  $\text{CH}_4$  (**-2.3** м.д.).

Спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  является надежным методом установления присутствия атома **йода** в молекуле **ароматического** соединения: сигнал углерода **C-I** находится примерно в области **90** м.д., где практически не наблюдаются сигналы атомов углерода, связанных с другими **гетероатомами**.

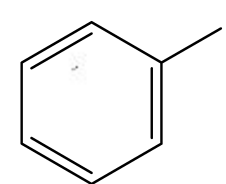
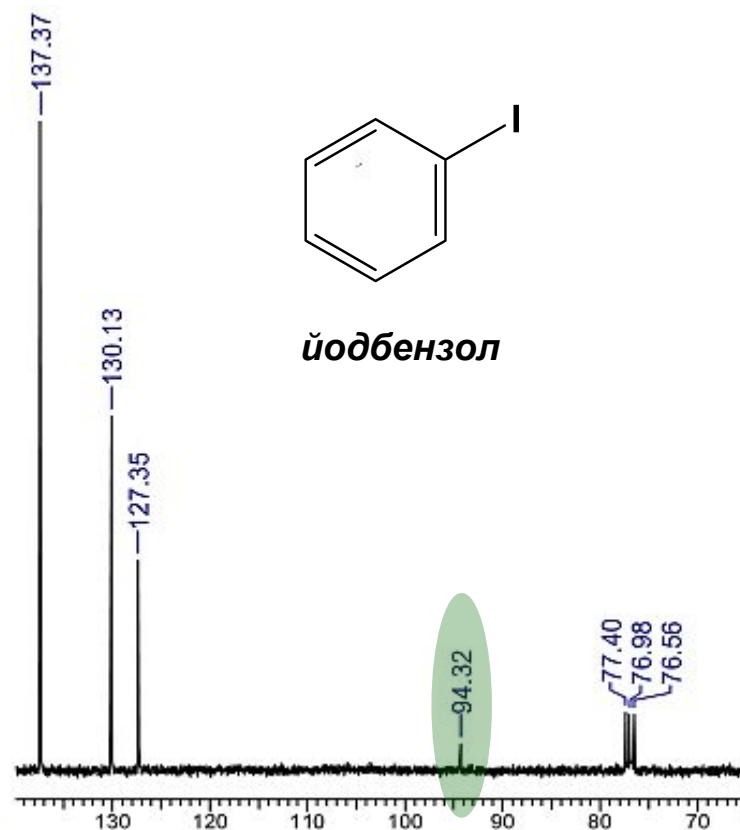
# ЯМР спектроскопия

## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

Галогенсодержащие соединения



Характеристичный сигнал углерода C-I находится примерно в области 90 м.д.



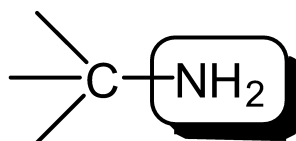
йодбензол

# ЯМР спектроскопия



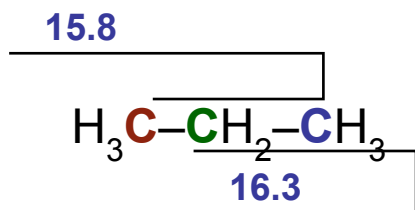
## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

### Амины

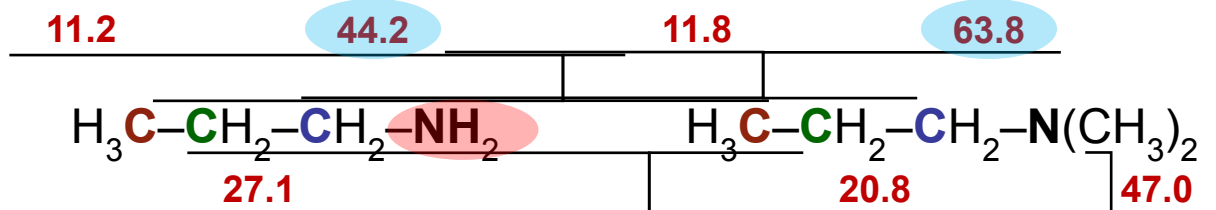


Концевая  $\text{NH}_2$  группа, связанная с **алкильной** цепочкой, смещает сдвиг атома **C-1** в **слабое** поле примерно на **30** м.д., атома **C-2** – в **слабое** поле на **10** м.д. и атома **C-3** – в **сильное** поле на **5** м.д. по сравнению с аналогичными сигналами **алканов**.

**N-алкилирование** приводит к увеличению сдвига **C-1** в **слабые** поля.



пропан



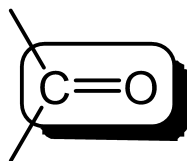
1-пропанамин

*N,N*-диметилпропан-1-амин

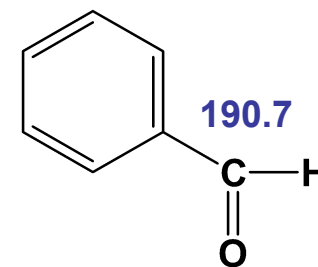
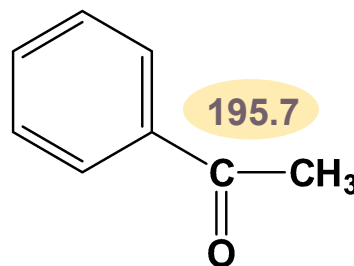
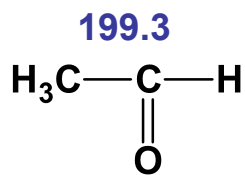
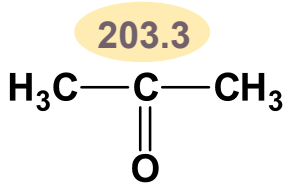
# ЯМР спектроскопия

## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

### Кетоны и альдегиды



Карбонильные атомы углерода в соединениях  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$  и  $\text{RCH}=\text{O}$  имеют характерные сдвиги в области **слабых** полей:



Алкильные заместители смещают сигнал карбонильного углерода в **слабые** поля на 2-5 м.д., если только не доминируют стерические эффекты.

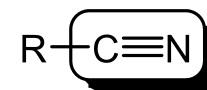
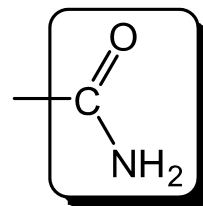
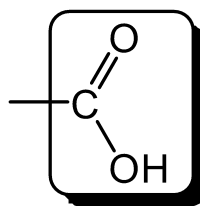
Замена метильной группы в ацетоне на фенильный радикал вызывает смещение сигнала карбонильного углерода в **сильное** поле.

Аналогичное смещение пика вправо наблюдается и для  $\alpha,\beta$ -незамещенных соединений: акролеин – 192.1 м.д., пропионовый альдегид – 201.5 м.д.

# ЯМР спектроскопия

## Особенности спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ основных классов органических соединений:

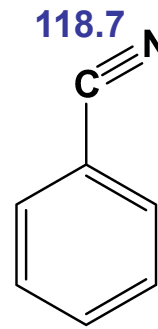
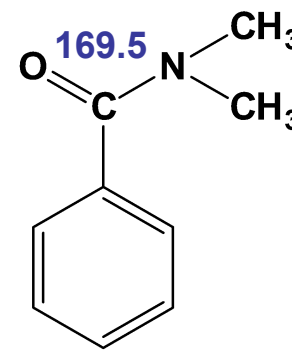
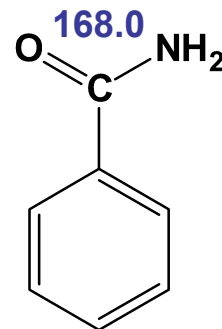
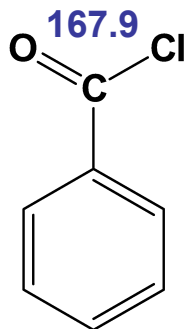
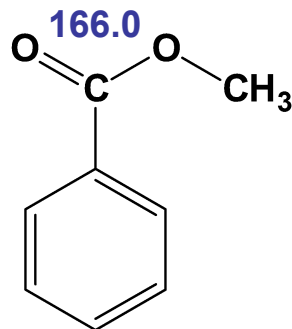
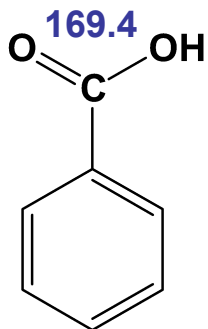
Карбоновые кислоты и их производные



Карбоксильный атом углерода в карбоновых кислотах и их производных дают сигнал в области **150-185** м.д.

В амидах **N-алкилирование** вызывает незначительное смещение сигнала карбоксильного углерода в **слабое** поле.

Нитрилы дают сигнал в области **115-125** м.д.



# ЯМР спектроскопия



Из спектров ЯМР  $^1\text{H}$  получают **три главных параметра**, позволяющие определять **строение молекулы**:

- **химический сдвиг**
- **мультиплетность – КССВ**
- **интегральную интенсивность**

Из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  получают **один главный параметр**, позволяющий определять **строение молекулы**:

- **химический сдвиг**

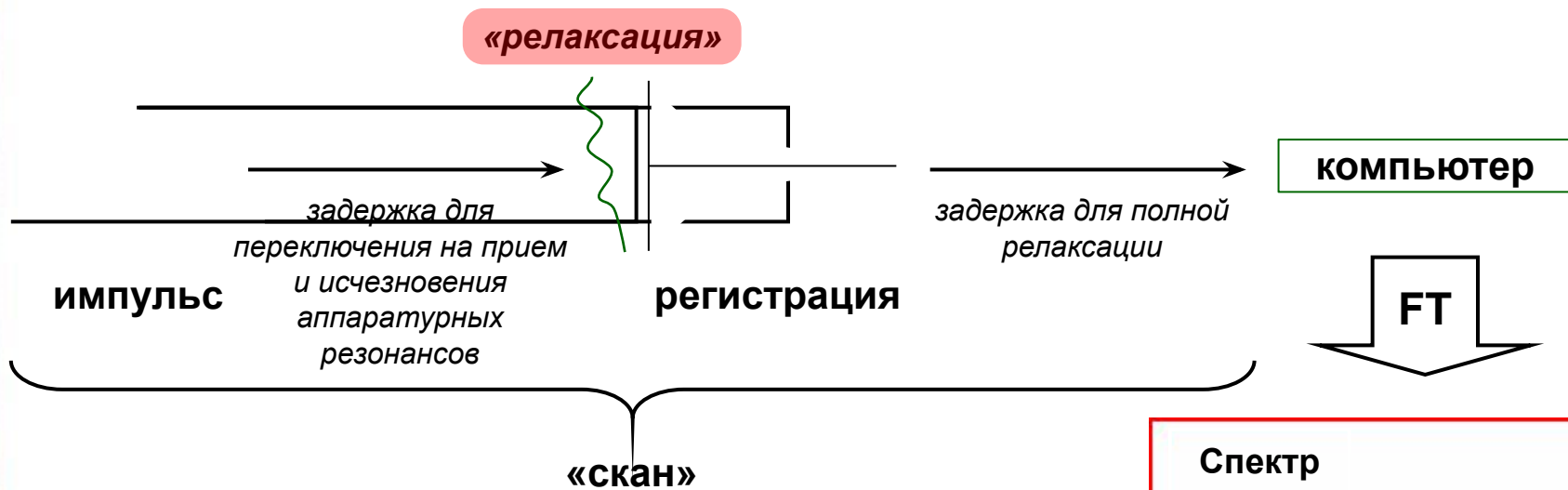
Из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  **можно** получить **параметры**, позволяющие определять **строение молекулы**:

- **мультиплетность – КССВ  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$**
- **интегральную интенсивность – количественная спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$**



# ЯМР спектроскопия

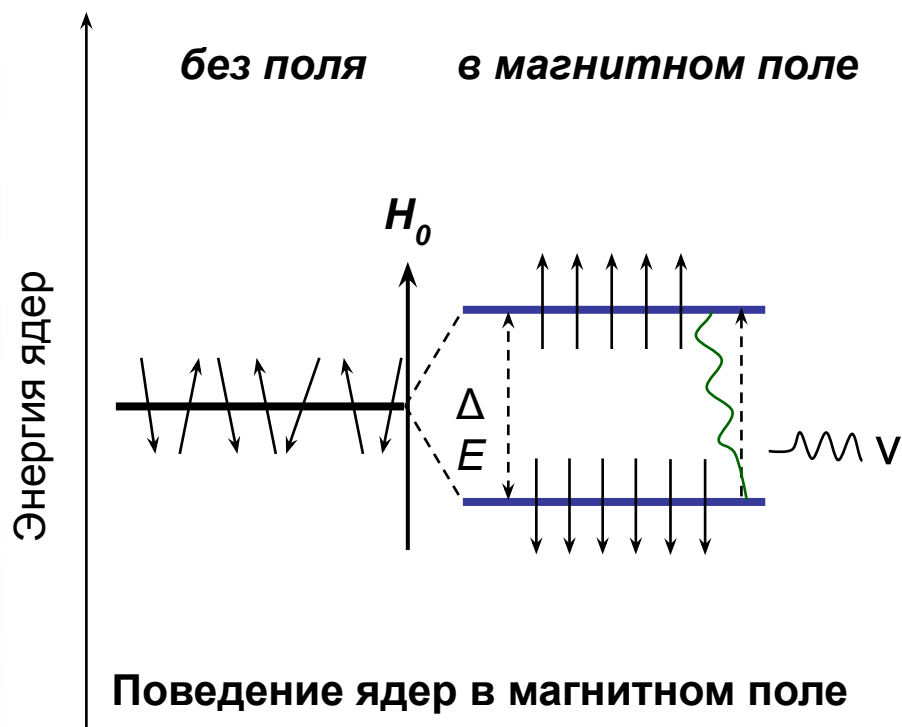
## Простейший импульсный эксперимент ЯМР



«Скан» повторяется определенное число раз:

- для регистрации спектра ЯМР  $^1\text{H}$  требуется **1-8 сканов**
- для регистрации спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  может потребоваться **32-1000 (и более) сканов**

## Релаксация в ЯМР



Различие в заселенности возникает только в том случае, если после наложения **магнитного** поля, проходит некоторое время.

Сигнал ЯМР, достигнув в течение некоторого времени **максимальной интенсивности**, со временем ее не изменяет.

В энергетической системе происходят безизлучательные процессы, приводящие к потере энергии ядер на **верхнем** уровне и возвращению их на **нижний**.

Такие процессы называются **релаксационными**.



## Релаксация в ЯМР

В ЯМР различают два типа **релаксационных процессов**:

- **спин-решеточная** релаксация
- **спин-спиновая** релаксация

Скорость релаксации характеризуется – **временем**, необходимым для падения избыточной энергии до исходной величины.

Оба **типа** релаксации характеризуются собственными **временами релаксации** –  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно.

В идеальных условиях  $T_1 = T_2$ .

## Релаксация в ЯМР

**Спин-решеточная релаксация (продольная)** связана с передачей энергии ядер окружающей среде и превращением ее в тепловую энергию системы.

**Время спин-решеточной** релаксации зависит от **типа ядер** и характера молекулярного движения.

Время релаксации **мало** – сигнал ЯМР  $^1\text{H}$  **уширенный**.

**Большое** время релаксации (ядра  $^{13}\text{C}$ ), затрудняет наблюдение сигналов поглощения:

- различие в **заселенности** уровней при наложении относительно сильного переменного поля выравнивается **быстрее**, чем его удастся **обнаружить**.

**Спин-спиновая релаксация (поперечная)** заключается в обмене энергией между спинами ядер одного типа, она **не отражается на заселенности** уровней.

## Количественная спектроскопия ЯМР $^{13}\text{C}$

Основные причины искажения истинных **количественных** соотношений между интенсивностями сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ : **насыщение** и **ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО)**.

**Насыщение** возникает в случае, если энергия, прилагаемая к спиновой системе, в среднем превышает энергию, рассеиваемую ею в окружающую среду (**решетку**) путем релаксации.

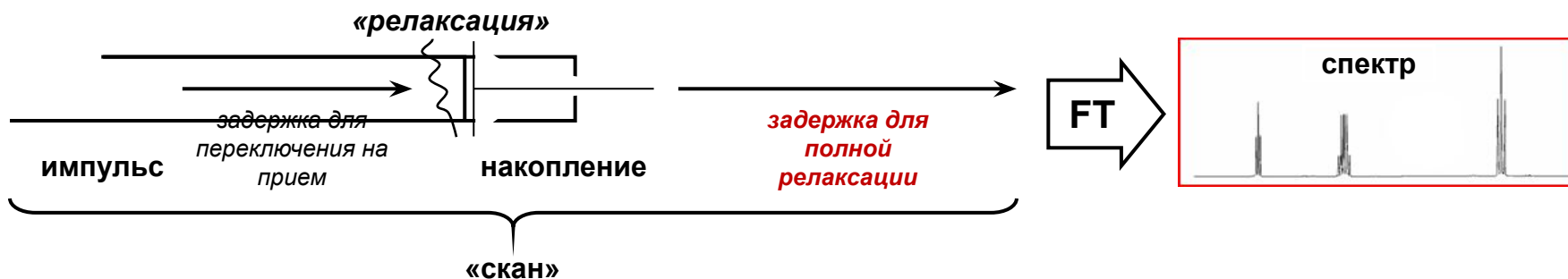
**Ядерным эффектом Оверхаузера (ЯЭО)** называется явление резкого изменения **интенсивности** сигнала ЯМР при взаимодействии спинов разных ядер.

Чтобы спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  стал **количественным** надо уравнивать **время релаксации** ядер с различным окружением протонами и другими ядрами или уменьшить время спин-решеточной релаксации  $T_1$ .

## Количественная спектроскопия ЯМР $^{13}\text{C}$

Способы уменьшения времени релаксации  $T_1$ :

- Увеличить время задержки перед следующим импульсом:



- Использовать релаксant.

Величину  $T_1$  ядер можно искусственно уменьшить добавлением в образец парамагнитного вещества (релаксанта).



## Количественная спектроскопия ЯМР $^{13}\text{C}$

**Фрагментный состав** – наиболее универсальная и строгая форма **количественного** представления данных из совокупности спектров ЯМР, в первую очередь  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

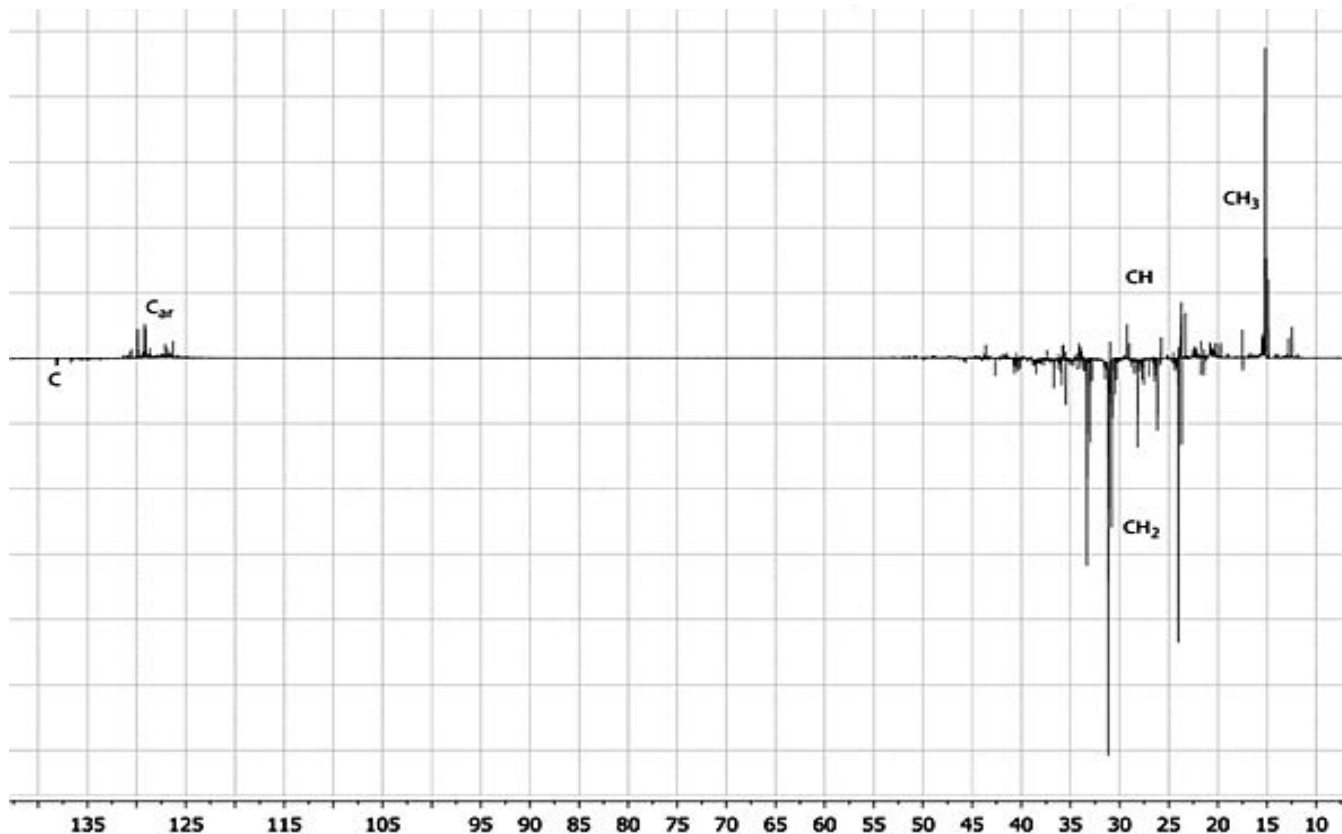
Фрагментный состав характеризует содержание в исследуемом объекте всех **углеводородных** фрагментов ( $\text{C}\text{H}_n$ , где  $n = 0\div 3$ ), **гетероатомных** фрагментов и **функциональных** групп ( $-\text{O}-$ ,  $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{CH}=\text{O}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $-\text{S}-$ ,  $>\text{S}=\text{}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $>\text{N}-$ ,  $\equiv\text{N}$  и т.д.).

**Количественная** спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  применяется в области химии и технологии переработки **нефти**, **угля**, **древесины** и других видов **природного органического сырья**, для **количественного** анализа и изучения строения **многокомпонентных** систем, **мониторинга технологических процессов** их переработки, **предсказания свойств** продуктов превращений на основе их спектров ЯМР.

# ЯМР спектроскопия



## Количественная спектроскопия ЯМР $^{13}\text{C}$



Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  нефти



# Спектроскопические методы – ЯМР (решение задач)



# ЯМР спектроскопия

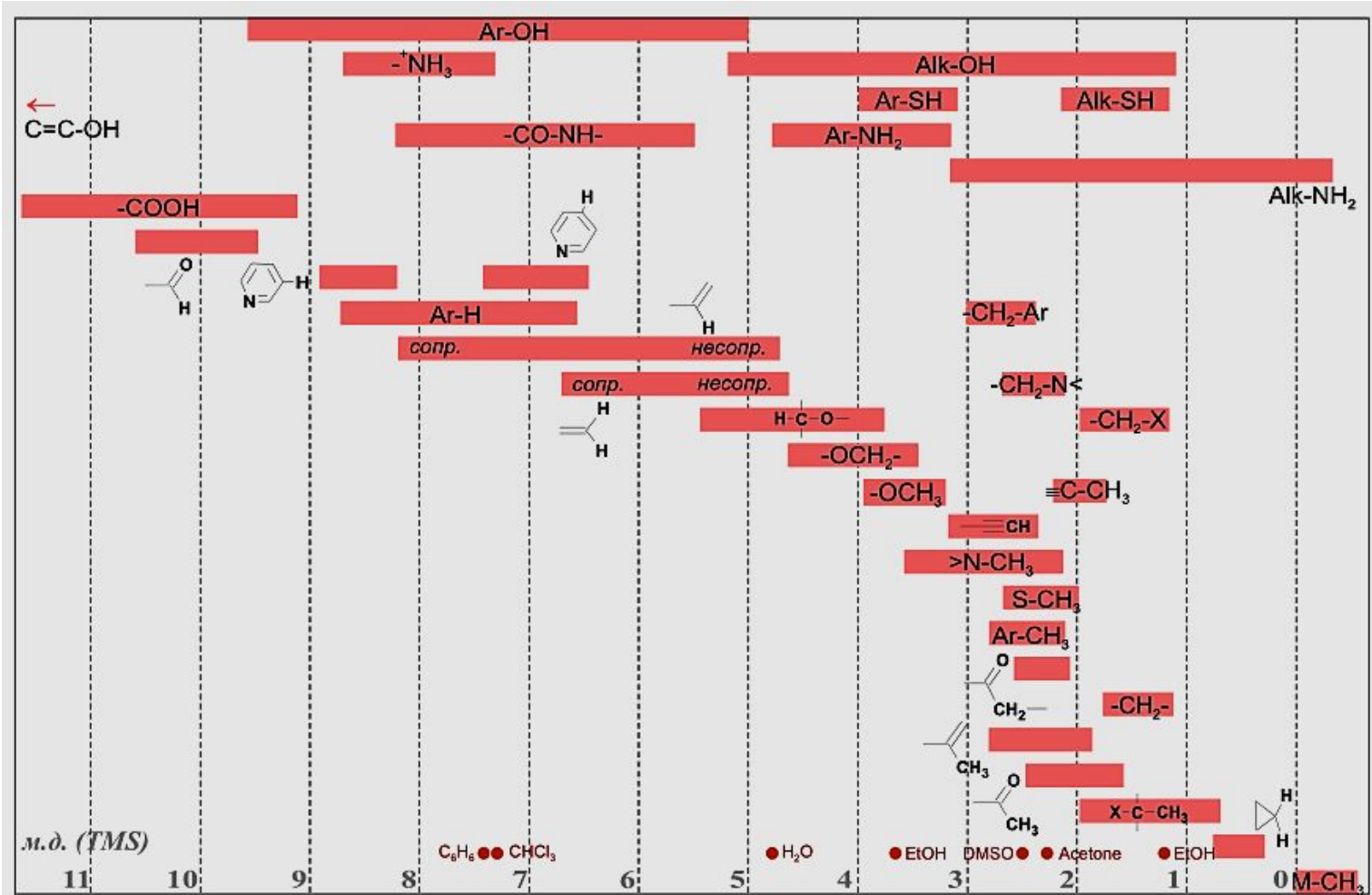


При решении задач следует обратить внимание на основные критерии:

- общее число сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (количество магнитно-неэквивалентных атомов водорода и углерода);
- химический сдвиг (химическое окружение атомов водорода и углерода);
- мультиплетность сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  (КССВ  $J_{\text{H-H}}$ );
- интегральную интенсивность сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  (количество эквивалентных атомов водорода);
- чётность сигнала в спектрах  $^{13}\text{C}$  (для спектров с сортировкой – *J-Mod*, *DEPT*, *APT*);
- при необходимости для интерпретации спектров  $^{13}\text{C}$  регистрируются и анализируются КССВ  $J_{\text{C-H}}$  и другие  $J_{\text{C-X}}$

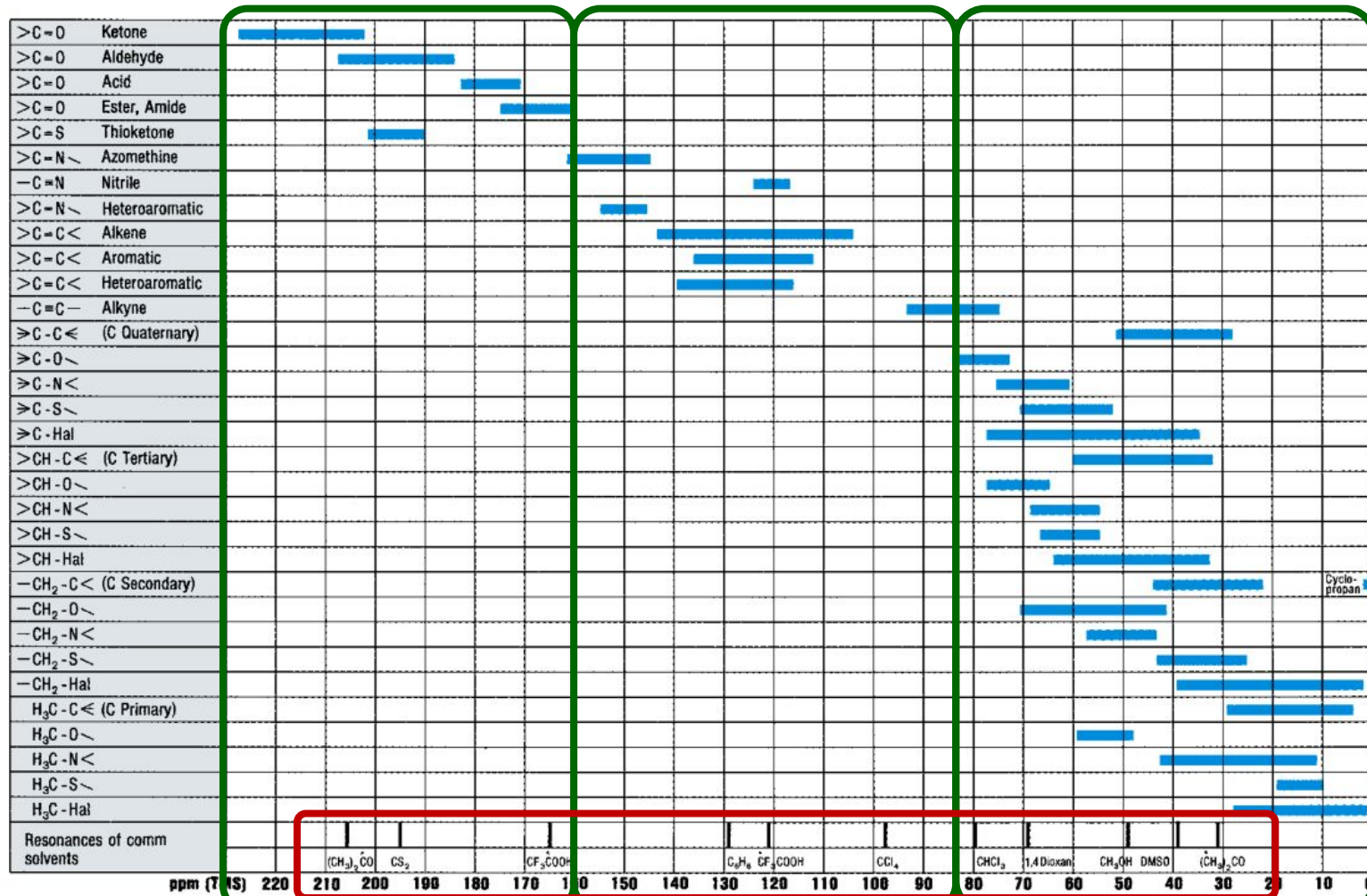
# ЯМР спектроскопия

## Химические сдвиги $^1\text{H}$



# ЯМР спектроскопия

## Химические сдвиги $^{13}\text{C}$



# ЯМР спектроскопия



## Химические сдвиги растворителей в спектрах ПМР

Растворитель	Формула	$\delta$ $^1\text{H}$ , м.д.	$\delta$ $^{13}\text{C}$ , м.д.
ацетон- $\text{d}_6$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2,04	206,0; 29,8
ацетонитрил- $\text{d}_3$	$\text{CD}_3\text{CN}$	1,94	118,2; 1,3
бензол- $\text{d}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$	7,16	128,5
вода- $\text{d}_2$	$\text{D}_2\text{O}$	4,62	-
ДМСО- $\text{d}_6$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	2,50	39,5
метанол- $\text{d}_4$	$\text{CD}_3\text{OD}$	4,78; 3,30	49,0
нитрометан- $\text{d}_3$	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	4,33	62,8
тетрагидрофуран- $\text{d}_8$	$(\text{CD}_2)_4\text{O}$	3,57; 1,72	67,4; 25,2
хлороформ- $\text{d}$	$\text{CDCl}_3$	7,27	77,0
хлористый метилен- $\text{d}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	5,31	53,8

# ЯМР спектроскопия



Индуктивный эффект соседнего заместителя оказывает максимальное влияние на химический сдвиг

Соединение	Электроотрицательность гетероатома (Полинг)	$\delta$ CH <sub>3</sub> <sup>1</sup> H ЯМР, м.д.	$\delta$ CH <sub>3</sub> <sup>13</sup> C ЯМР, м.д.
NO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	~ 4	4.33	62.5
F-CH <sub>3</sub>	4.0	4.27	71.6
HO-CH <sub>3</sub>	3.4	3.39	50.2
Cl-CH <sub>3</sub>	3.2	3.06	25.6
Br-CH <sub>3</sub>	3.0	2.68	9.6
NH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	3.0	2.47	28.3
SH-CH <sub>3</sub>	2.6	2.00	6.5
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	2.5	0.86	7.3
H-CH <sub>3</sub>	2.2	0.23	-2.3
Me <sub>3</sub> Si-CH <sub>3</sub>	1.9	0	0
Li-CH <sub>3</sub>	1.0	-1.74	-16.6

# ЯМР спектроскопия



## Индуктивный эффект заместителей аддитивен

Группа	х.с. $^1\text{H}$ ЯМР, $\delta$ , м.д.	х.с. $^{13}\text{C}$ ЯМР, $\delta$ , м.д.
$\text{Cl-CH}_3$	3.06	24.9
$\text{Cl}_2\text{CH}_2$	5.30	54.9
$\text{Cl}_3\text{CH}$	7.27	77.2
$\text{Ph-CH}_3$	2.36	21.5
$\text{Ph}_2\text{CH}_2$	3.88	41.9
$\text{Ph}_3\text{CH}$	5.31	57.1
$\text{H-CH}_3$	0.23	-2.3
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	0.86	7.3
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	1.33	15.9
$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	1.55	25.0
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	-	29.0

# ЯМР спектроскопия



## Эффекты экранирования

Соединение	х.с., $^1\text{H}$ ЯМР, м.д.	х.с., $^{13}\text{C}$ ЯМР, м.д.
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	0.86	7.3
$\text{CH}_2\text{=CH}_2$	5.28	123.3
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	1.80	71.9
$\text{C}_6\text{H}_6$	7.26	128.5
$\text{CH}_3\text{-CO-H}$	9.8	200.5
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	-	207.1
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	-	176.0
$\text{CH}_3\text{-CONMe}_2$	-	171.1
$\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5$	-	171.4

*Альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, амиды, сложные эфиры, арены и алкены имеют уникальные и весьма характеристические х.с. ядер  $^{13}\text{C}$ .*



# ЯМР спектроскопия



## Задание:

Представлен фрагмент спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ , сигнал  $\text{CDCl}_3$ .

**Объясните** количество и интенсивность компонентов сигнала дейтерохлороформа ( $\text{CDCl}_3$ ).

## Решение:

Если происходит взаимодействие с  $n$  эквивалентными ядрами, то **число линий**, возникающих в **мультиплете**, равно:

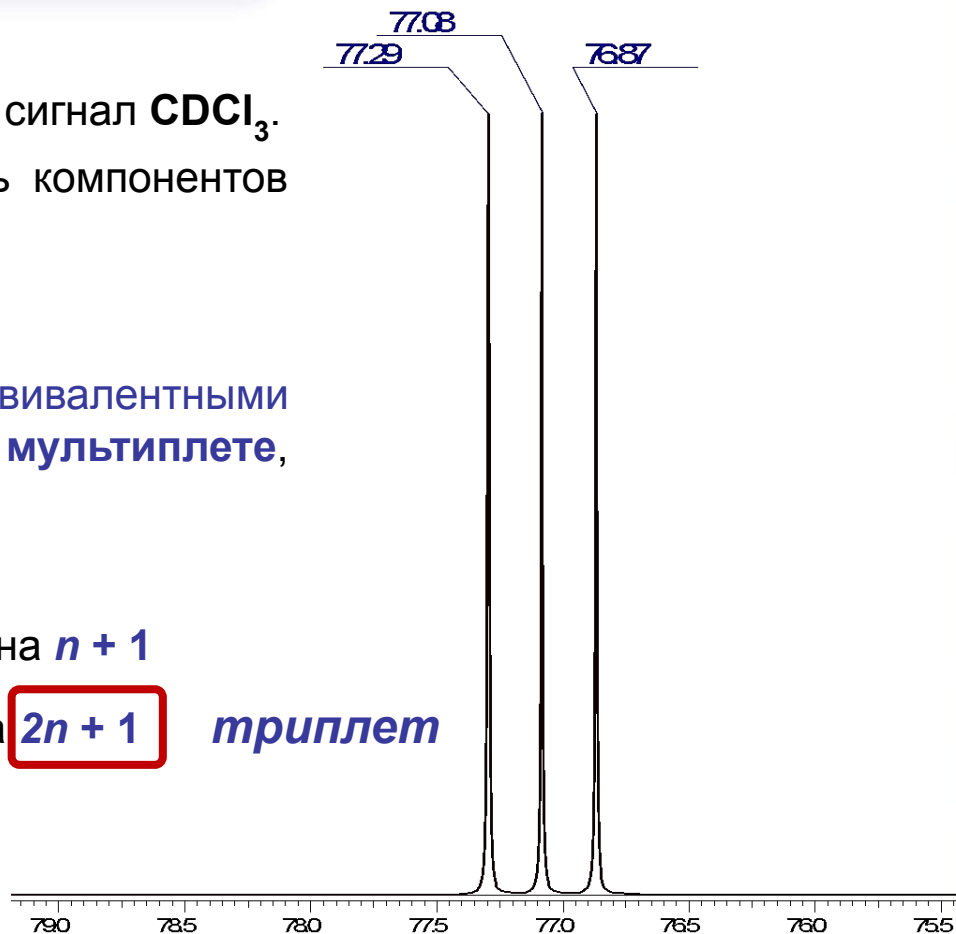
$$2nI + 1$$

Для  $^1\text{H}$   $I = 1/2$ , тогда мультиплетность равна  $n + 1$

Для  $^2\text{D}$   $I = 1$ , тогда мультиплетность равна  $2n + 1$  **триплет**

$$^1J_{\text{C,D}} = 20\text{-}30 \text{ Гц}$$

$$I_{\text{D}} = 1 \text{ (-1, 0, +1)}$$



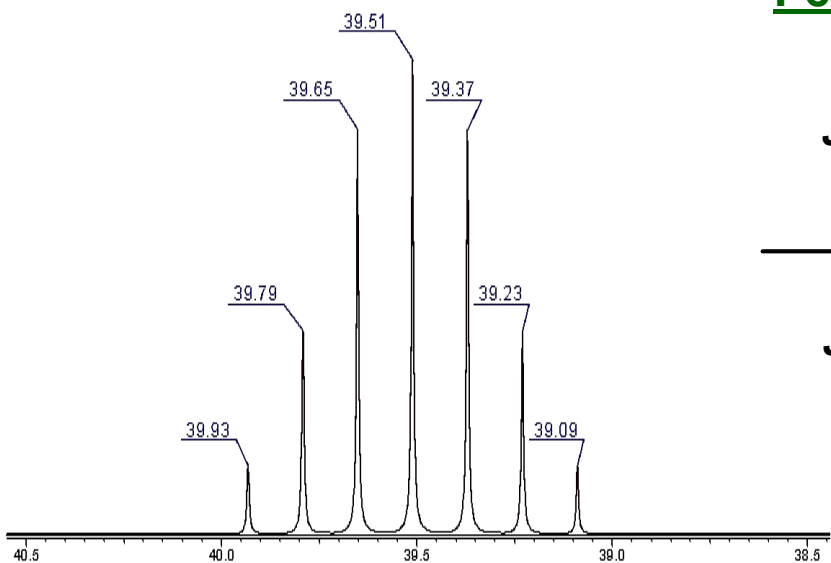
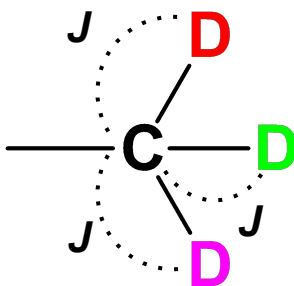
# ЯМР спектроскопия



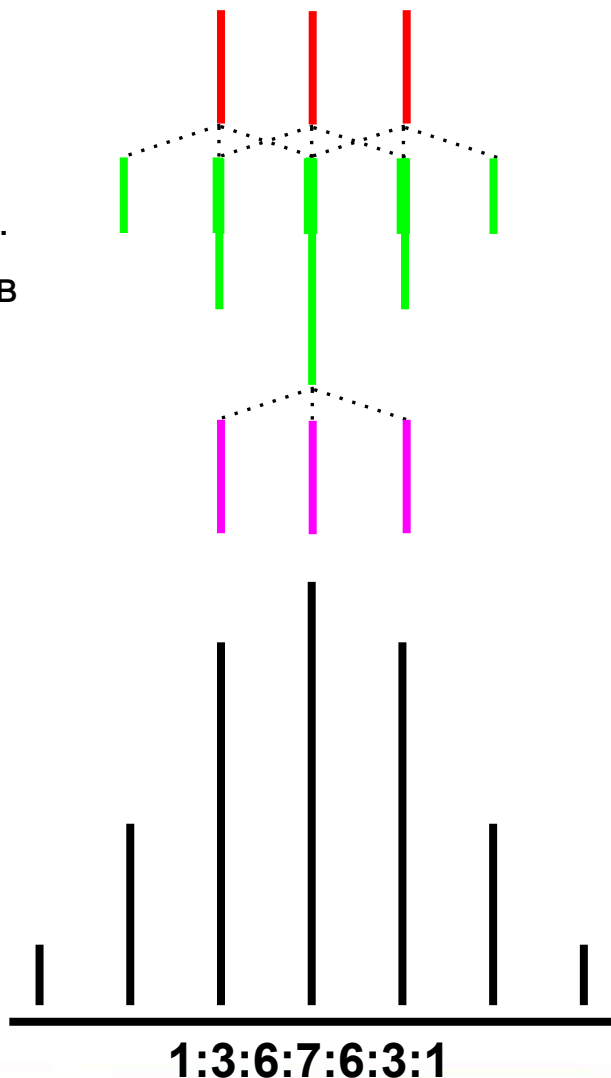
## Задание:

Представлен фрагмент спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ , сигнал  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .  
Объясните количество и интенсивность компонентов диметилсульфоксида ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ )

## Решение:



Для  $^2\text{D } I = 1$ , тогда мультиплетность равна  $2n + 1$ .



# ЯМР спектроскопия



## Задание:

Представлены результаты анализа ЯМР  $^{13}\text{C}$  *пара*-анизидина в  $\text{CDCl}_3$ :

**Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  м.д: 57, 115, 116, 140, 153.**

Провести соответствие между данными спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  и структурой *пара*-анизидина. Полученный результат сравнить с экспериментальными данными.

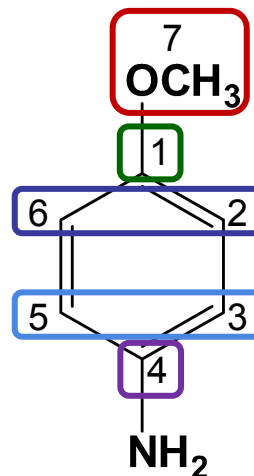
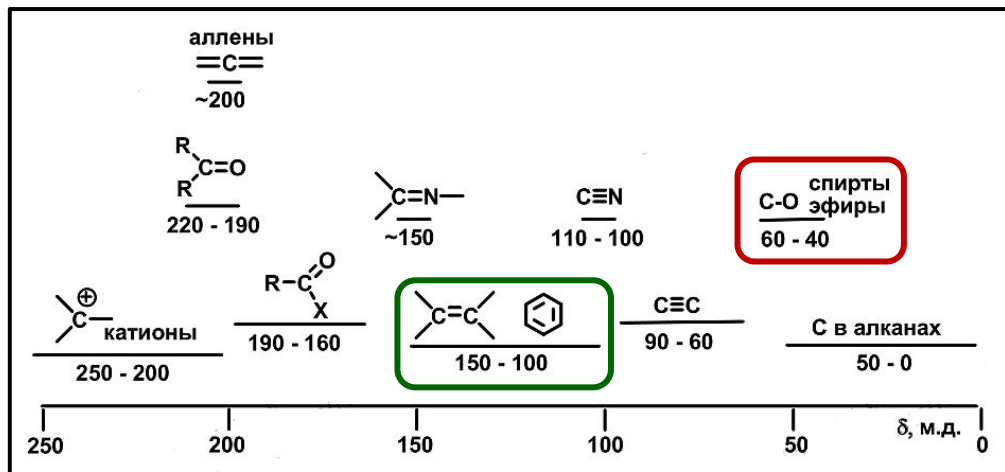
## Решение:

### Этапы интерпретации спектра:

1. Формула – структура.
2. Определение количества неэквивалентных атомов (групп).
3. Отнесение сигналов.
4. Проверка спектра.

# ЯМР спектроскопия

1. Структура пара-анизида 2. Количество групп неэквивалентных протонов – **пять**

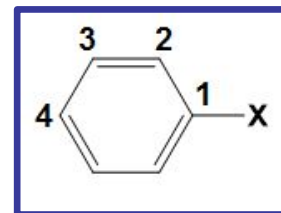


Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  м.д.: **57, 115, 116, 140, 153.**

### 3. Отнесение сигналов.

- Самый сильнополюсный сигнал (**57** м.д.) относится к атому углерода **метокси-группы** ( $\text{C}_{\text{sp}^3}$ , связанный с электроноакцептором – **O**).
- Два слабополюсных сигнала (**140, 153** м.д.) относятся к атомам углерода, непосредственно связанными с группами  **$\text{OCH}_3$ ,  $\text{NH}_2$**  ( $\text{C}_{\text{sp}^2}$ , связанный с заместителем).
- Два оставшиеся сигнала (**115, 116** м.д.) относятся к C-3,5 и C-2,6.

# ЯМР спектроскопия



## 3. Отнесение сигналов.

Воспользуемся **аддитивной** схемой расчета химических сдвигов:

Но поскольку, **пара-анизидин** – **дизамещенное бензола**, то для расчета ( $\delta$ ) необходимо учитывать влияние обеих групп ( **$-\text{OCH}_3$** ,  **$-\text{NH}_2$** ), а формула изменится:

$$\delta C_i = 128.5 + \Sigma Z_i$$

Заместитель X	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
$-\text{OCH}_3$	33,5	-14,4	1,0	-7,7
$-\text{NH}_2$	18,2	-13,4	0,8	-10,0

$$\delta C^1 = 128.5 + Z_1(\text{OCH}_3) + Z_4(\text{NH}_2) = 128.5 + 33.5 - 10 = \mathbf{152} \text{ м.д.}$$

$$\delta C^2 = 128.5 - 14.4 + 0.8 = \mathbf{114.9} \text{ м.д.}$$

$$\delta C^3 = 128.5 + 1.0 - 13.4 = \mathbf{116.1} \text{ м.д.}$$

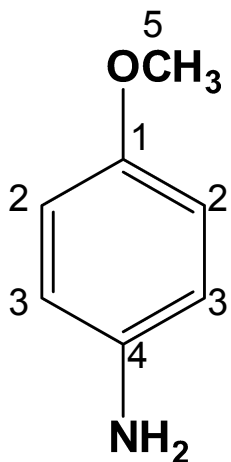
$$\delta C^4 = 128.5 - 7.7 + 18.2 = \mathbf{139} \text{ м.д.}$$

$$57, \mathbf{115, 116}, 140, 153.$$

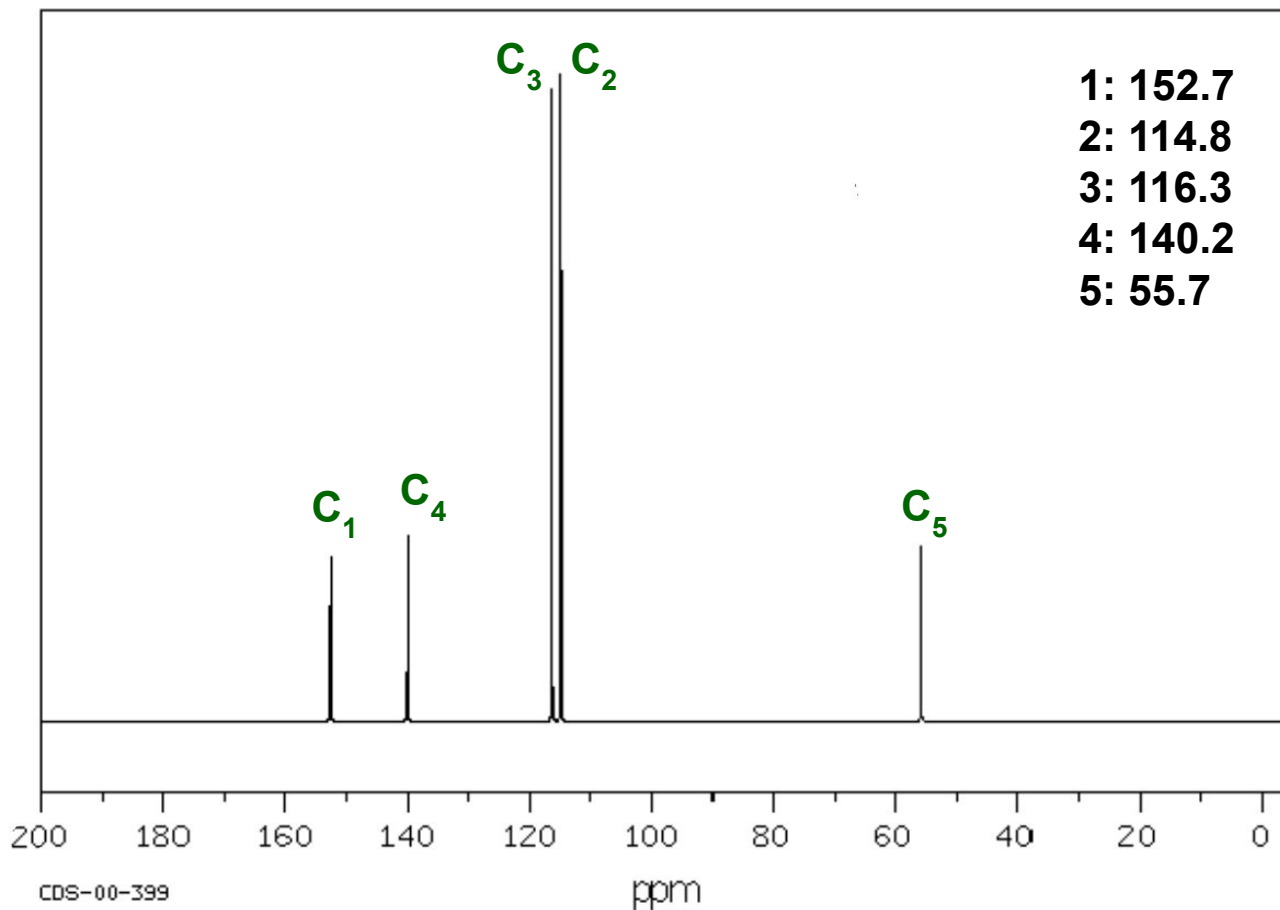
Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  м.д.: 57 (C-7), 115 (C-2,6), 116 (C-3,5), 140 (C-4), 153 (C-1).

# ЯМР спектроскопия

## 4. Проверка.



57, 115, 116, 140, 153.



**Ответ:**

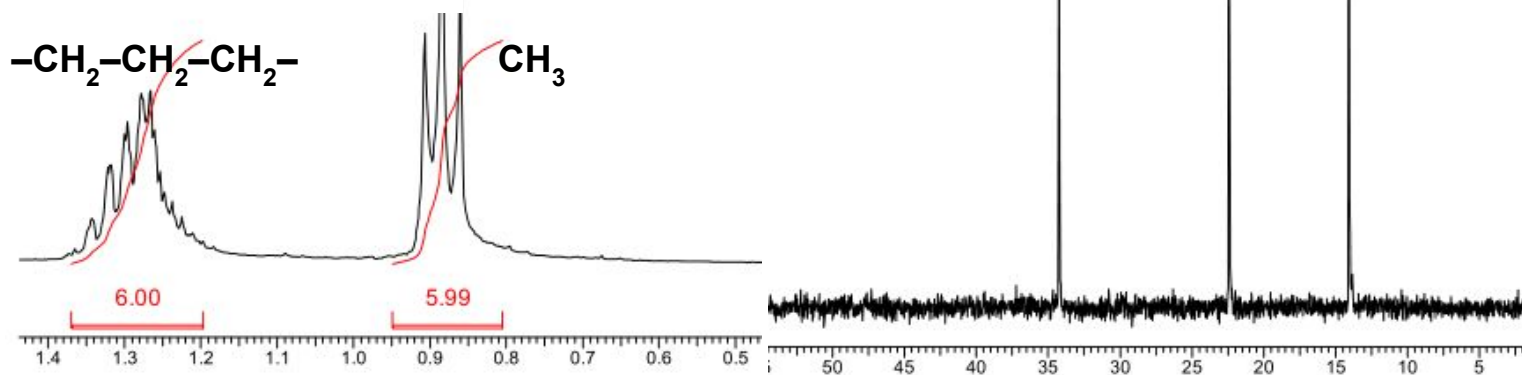
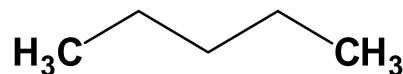
Данные спектра **соответствуют** структуре.

# ЯМР спектроскопия

**Задание:** Приведены фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .  
**Интерпретировать** спектры и предложить структуру?

## Решение:

- Сигнал **0.88** м.д. принадлежит двум **метильным** группам ( $\text{CCCH}_2\text{CH}_3$ ).
- Сигнал **1.28** м.д. может принадлежать  $-\text{CH}_2-$  и/или  $>\text{CH}-$  фрагментам.
- В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР наблюдаются сигналы трех различных атомов С при **34.2**, **22.4** и **14.1** м.д., т.е. в области насыщенных атомов С.



## Ответ:

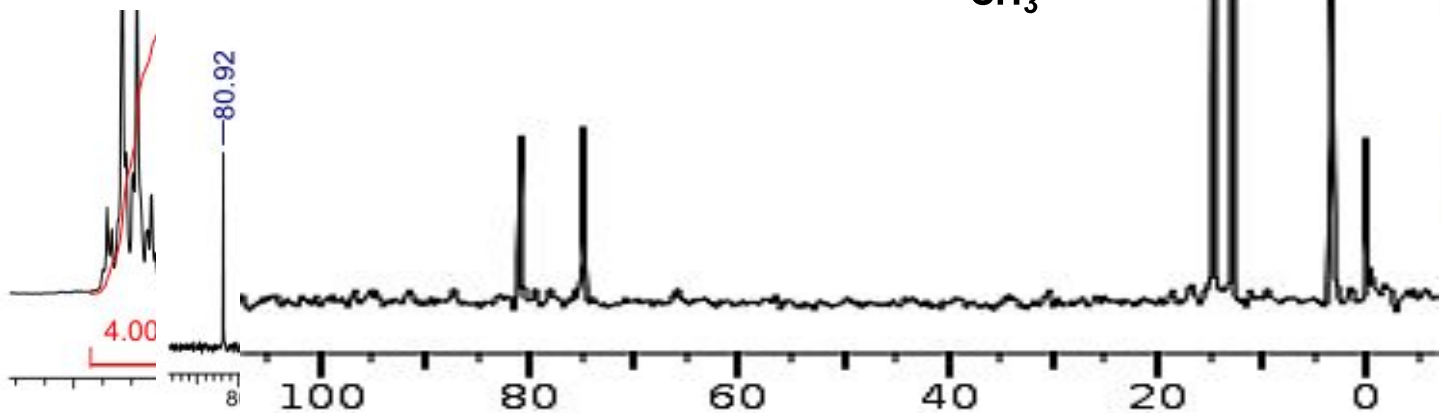
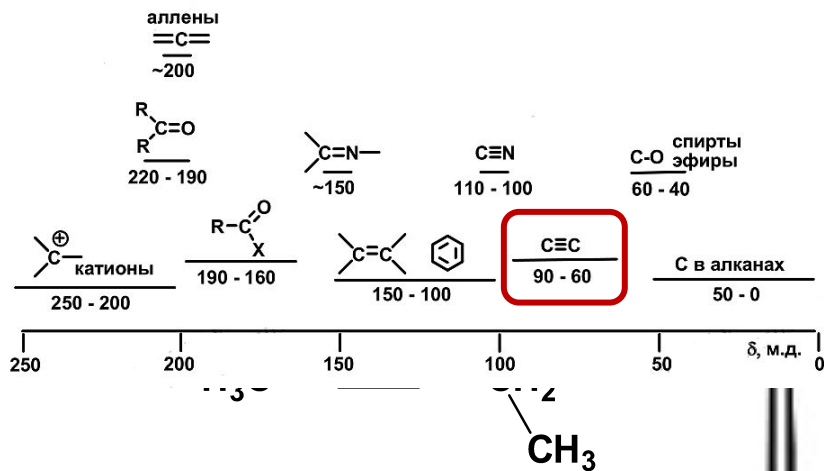
**н-пентан.**

# ЯМР спектроскопия

**Задание:** Приведены фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ . Интерпретировать спектры и предложить структуру?

## Решение:

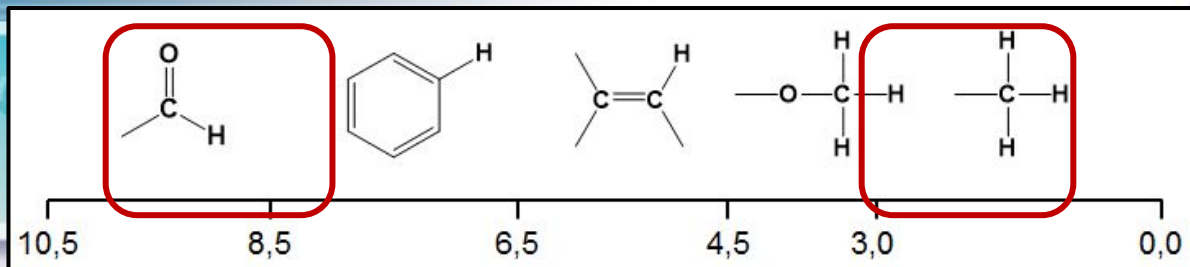
- Степень ненасыщенности = 2.
- "классическая"  $\text{A}_2\text{X}_3$ -система : группы (квартет – триплет).
- В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР всего три сигнала, т.е. молекула симметрична: **80.9** ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), **14.4** и **12.4** м.д (насыщенные атомы С).



**Ответ:**  
гексин-3

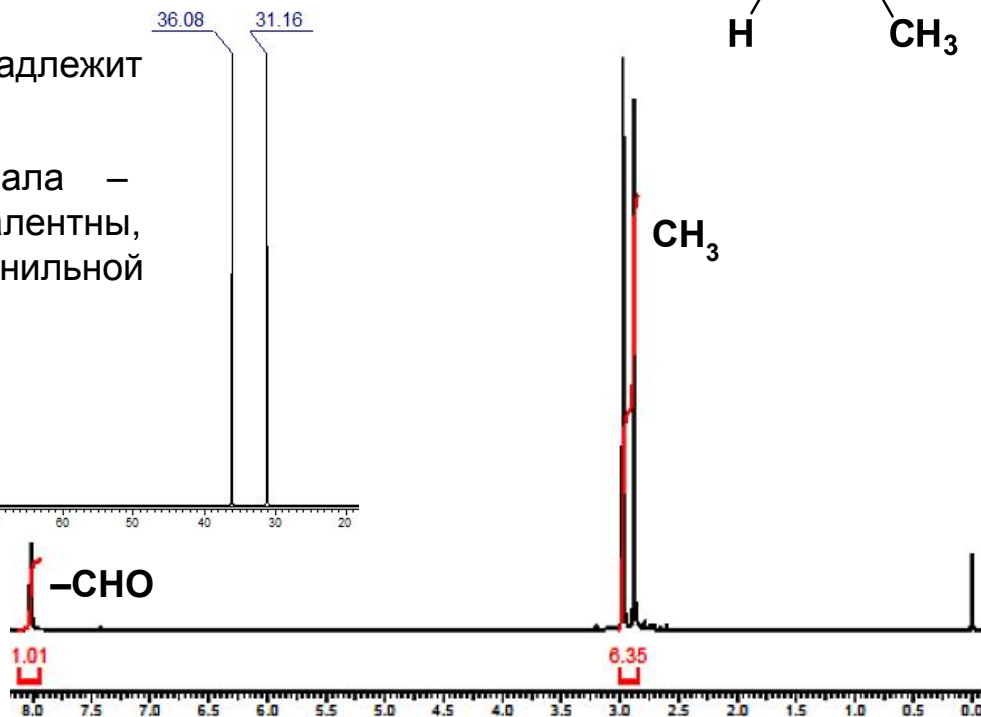
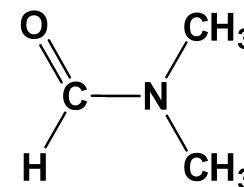
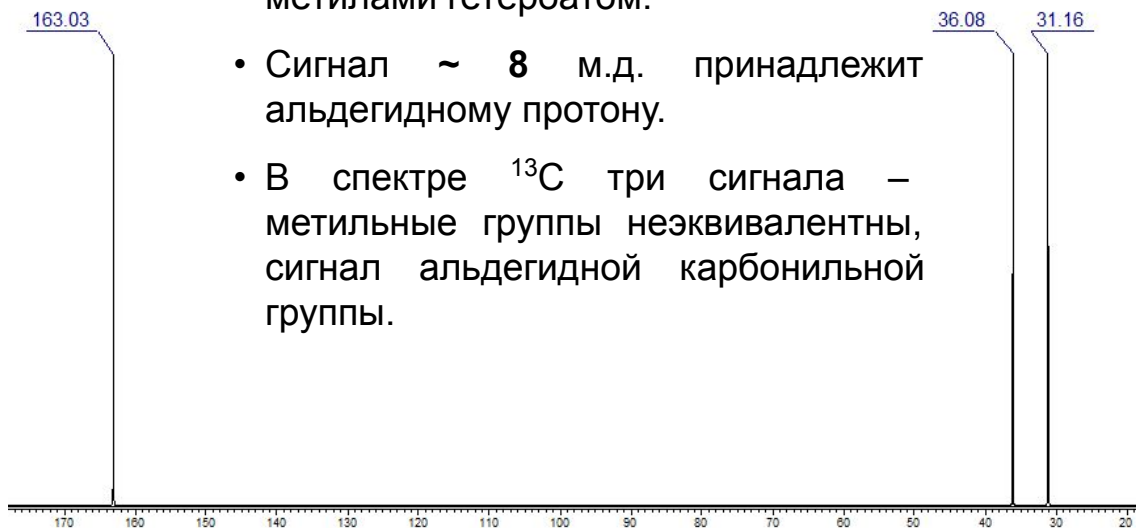


# ЯМР спектроскопия



**Задание:** Приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ . Интерпретировать спектры и предложить структуру?

- Решение:**
- Сигналы  $\sim 3$  м.д. принадлежит двум неэквивалентным **метильным** группам.
  - Все сигналы – синглеты (ССВ отсутствует), между метилами гетероатом.
  - Сигнал  $\sim 8$  м.д. принадлежит альдегидному протону.
  - В спектре  $^{13}\text{C}$  три сигнала – метильные группы неэквивалентны, сигнал альдегидной карбонильной группы.



**Ответ:**

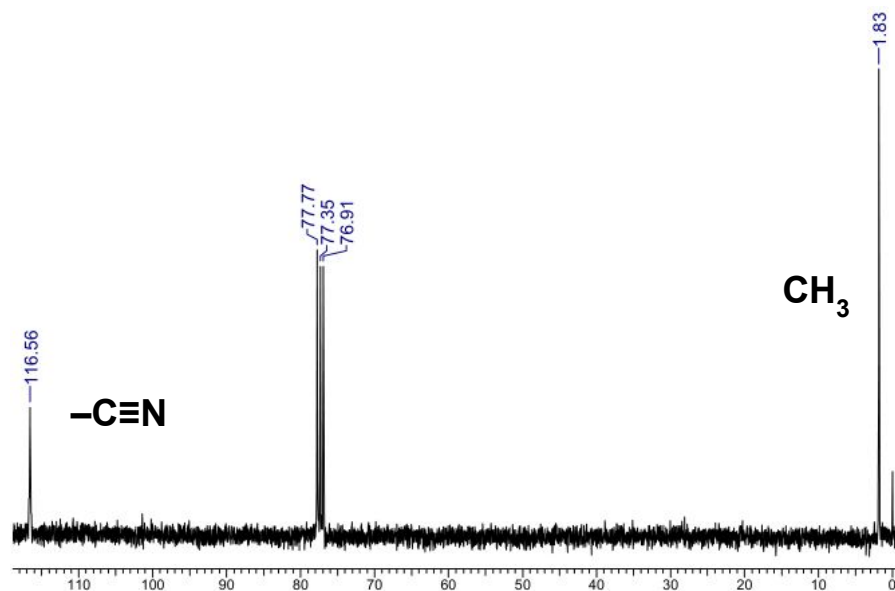
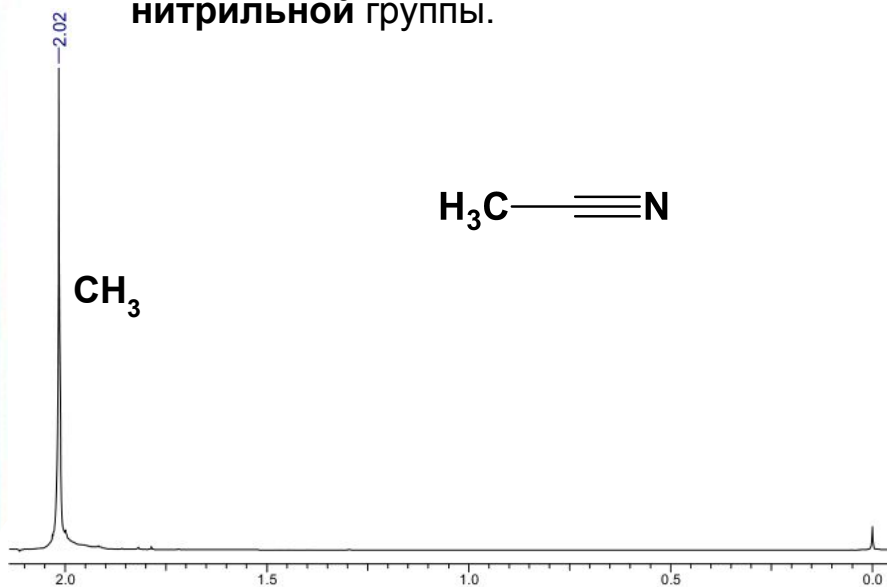
***N, N-диметилформамид.***

# ЯМР спектроскопия

**Задание:** Приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Интерпретировать спектры и предложить структуру?

## Решение:

- В спектре  $^1\text{H}$  один сигнал ~ 2 м.д. **метильной** группы.
- В спектре  $^{13}\text{C}$  два сигнала – **метильная группа** и характеристичный сигнал **нитрильной** группы.



## Ответ:

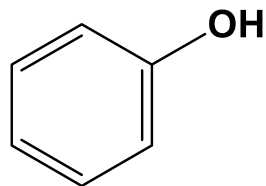
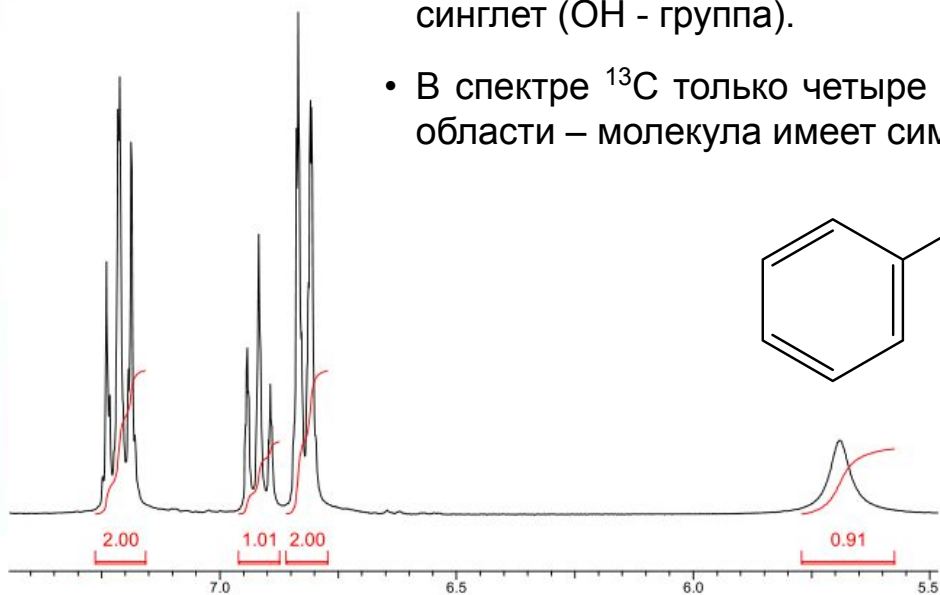
**Ацетонитрил.**

# ЯМР спектроскопия

**Задание:** Приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Интерпретировать спектры и предложить структуру?

**Решение:**

- В спектре  $^1\text{H}$  пять сигналов в ароматической области 6.6 – 7.5 м.д. **фенильного** кольца.
- В спектре  $^1\text{H}$  один сигнал на 5.7 м.д. – уширенный синглет (ОН - группа).
- В спектре  $^{13}\text{C}$  только четыре сигнала в ароматической области – молекула имеет симметрию.



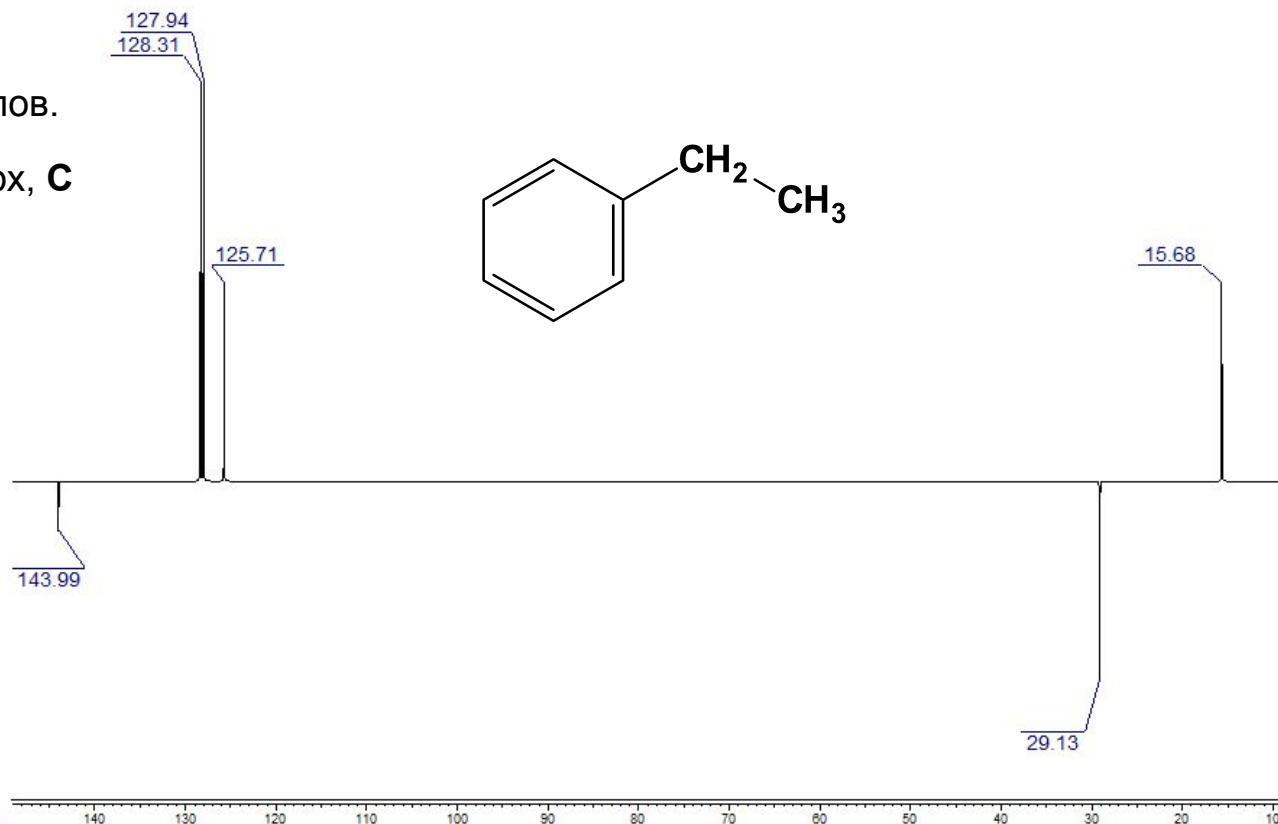
**Ответ:**  
**Фенол.**

# ЯМР спектроскопия

**Задание:** Приведены спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (АРТ) соединения  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ . Интерпретировать спектры и предложить структуру?

## Решение:

- В спектре  $^{13}\text{C}$  шесть сигналов.
- $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}$  направлены вверх,  $\text{C}$  и  $\text{CH}_2$  – вниз.
- 4 сигнала **ароматические** ( $\text{CH}$  и  $\text{C}$  четвертичный) – монозамещенное фенильное кольцо, два – **алифатические**  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ .



**Ответ:**  
**Этилбензол.**

# Инструментальные методы анализа



## Вопросы к лекции:

1. Основы спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ ?
2. Особенности спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ ?
3. Спин-спиновое взаимодействие в спектрах  $^{13}\text{C}$ ?
4. Особенности спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  основных классов органических соединений?
5. Что такое «скан» в спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ ?
6. Понятие релаксации в спектроскопии ЯМР?
7. Количественная спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$ ?
8. Способы уменьшения времени релаксации ядер?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казицина А.А., Куплетская Н.Б. Применение ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / М.: Высшая школа, 1971 г. – 263с.
2. Н.М. Сергеев. Спектроскопия ЯМР для химиков-органиков / Издательство МГУ, 1981 г.
3. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М., 2000. 408 с.
4. Поисковая база спектральных данных органических веществ (Spectral database for organic compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Japan):  
[e://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi?lang=eng](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng)

# Инструментальные методы исследования органических веществ

