

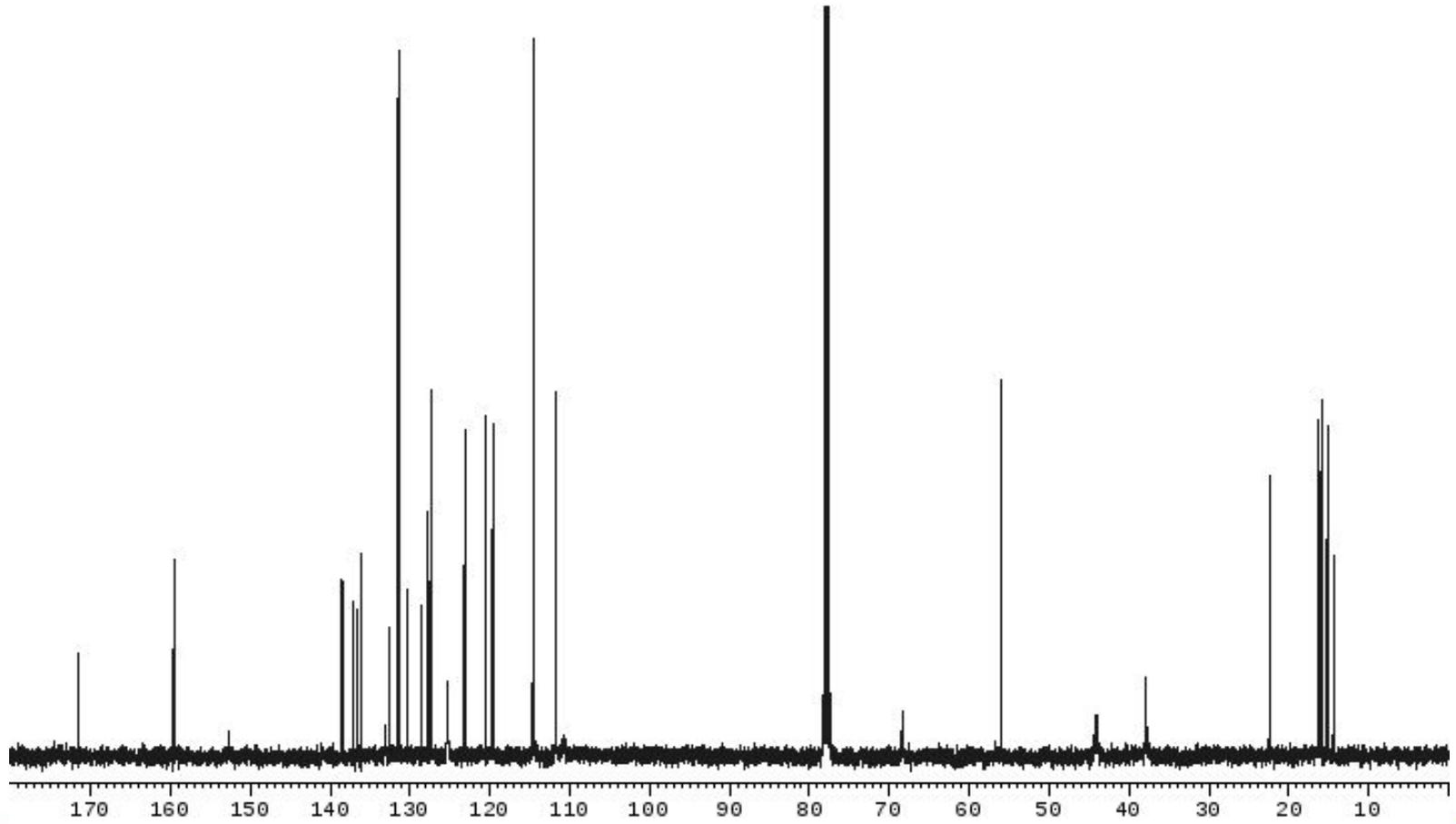
Инструментальные методы исследования органических веществ



Спектроскопические методы – ЯМР ^{13}C



ЯМР спектроскопия



ЯМР спектроскопия



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

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

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

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

Сигналы ядер ^{13}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
^1H	99,98	1/2	18...-1	TMS
^2D	0,015	1	18...-1	TMS-d ₁₂
^{13}C	1,108	1/2	240...-10	TMS
^{14}N	99,63	1	1200...-500	MeNO ₂
^{15}N	0,37	1/2	1200...-500	MeNO ₂
^{17}O	0,037	5/2	1400...-100	H ₂ O
^{19}F	100,0	1/2	100...-300	CFCl ₃
^{29}Si	4,70	1/2	100...-400	TMS
^{31}P	100,0	1/2	230...-200	H ₃ PO ₄

Основные особенности спектроскопии на ядрах ^{13}C

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

ЯМР спектроскопия



Основные особенности спектроскопии на ядрах ^{13}C

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

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

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

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

Ядро	Спин
^2D	1

$$2nI + 1$$

ЯМР спектроскопия



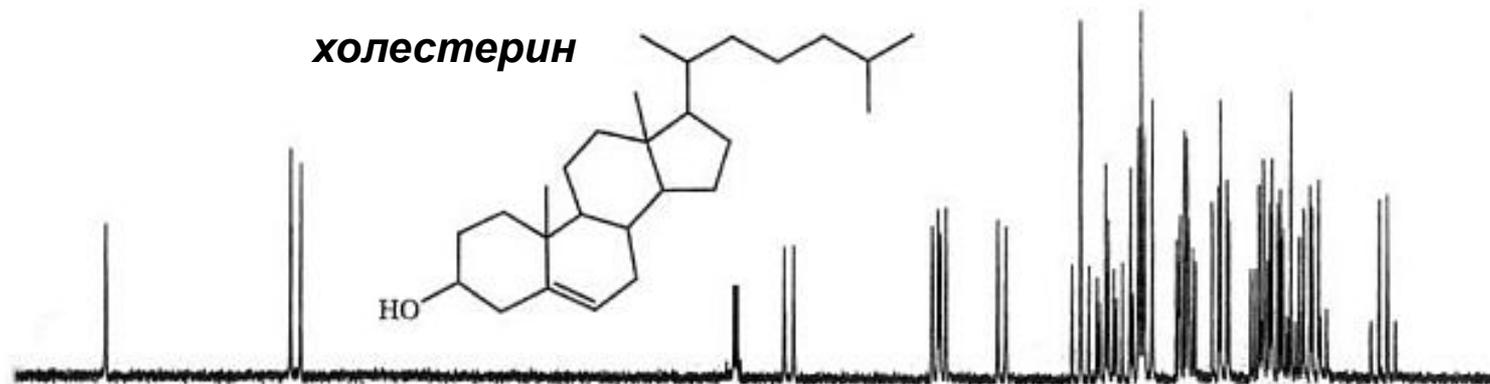
Основные особенности спектроскопии на ядрах ^{13}C

Сигналы растворителей в спектрах ЯМР

Растворитель	CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	C_6D_6	CD_3OD	D_2O	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
^1H ЯМР, δ (м.д.)	7.27	2.50	7.16	3.31 (Me)	4.79	2.04
Мультиплетность	синглет	пентет	синглет	пентет	уш. синглет	пентет
^{13}C ЯМР, δ (м.д.)	77.2	39.5	128.1	49.0	-	29.8 (Me) 206.2 (C=O)
Мультиплетность	триплет	септет	триплет	септет	-	септет синглет

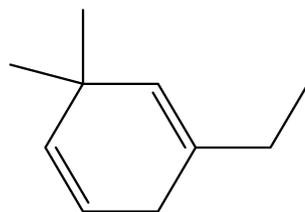
ЯМР спектроскопия

Основные особенности спектроскопии на ядрах ^{13}C

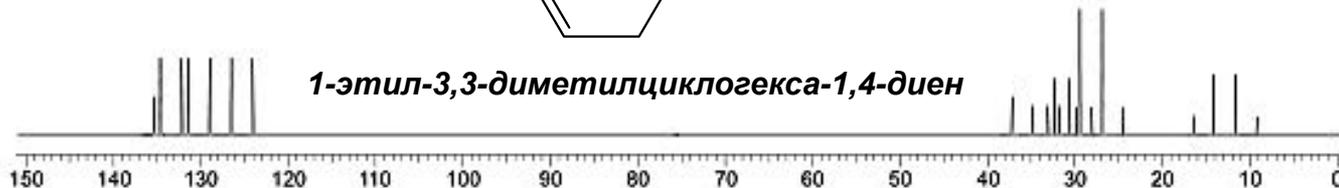


ЯМР спектроскопия

Основные особенности спектроскопии на ядрах ^{13}C



1-этил-3,3-диметилциклогекса-1,4-диен



Спектр ЯМР ^{13}C
без подавления
ССВ
Спектр ЯМР ^{13}C



Спектр ЯМР ^{13}C
DEPT-90

Спектр ЯМР ^{13}C
DEPT-135
Спектр ЯМР ^{13}C
APT

ЯМР спектроскопия



Основные особенности спектроскопии на ядрах ^{13}C

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

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.

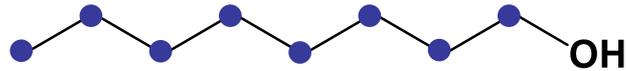
Спектр **смеси** веществ дает **ценную** информацию.

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

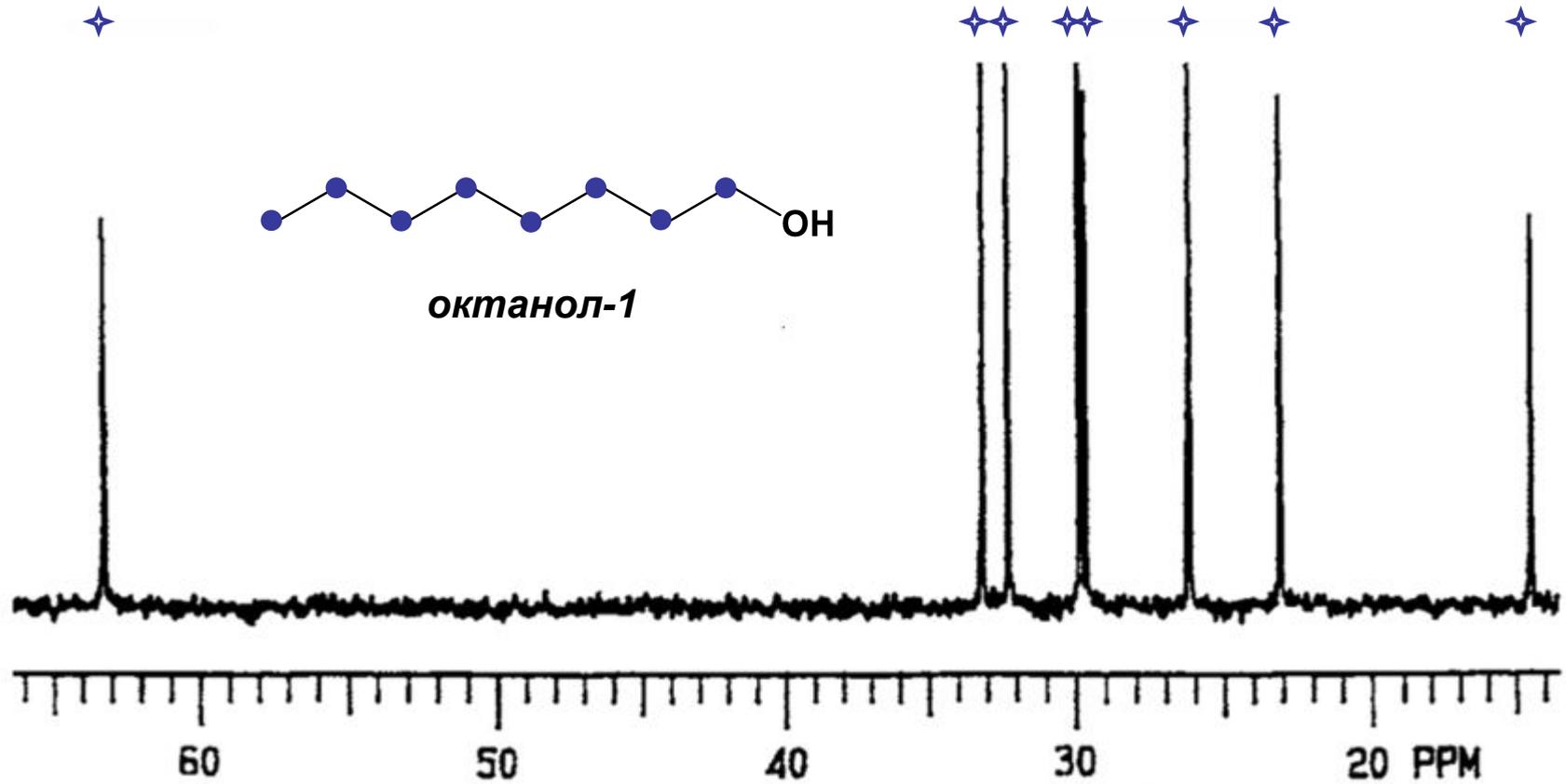
Снятие спектра в режиме подавления спин-спинового взаимодействия от **протонов** приводит к возникновению **ядерного эффекта Оверхаузера** (ЯЭО), что приводит к **увеличению интенсивности** сигнала.

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

ЯМР спектроскопия

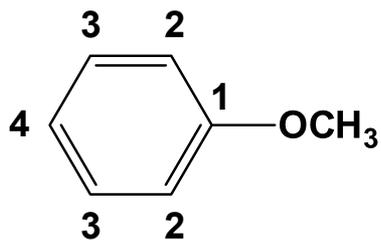


октанол-1

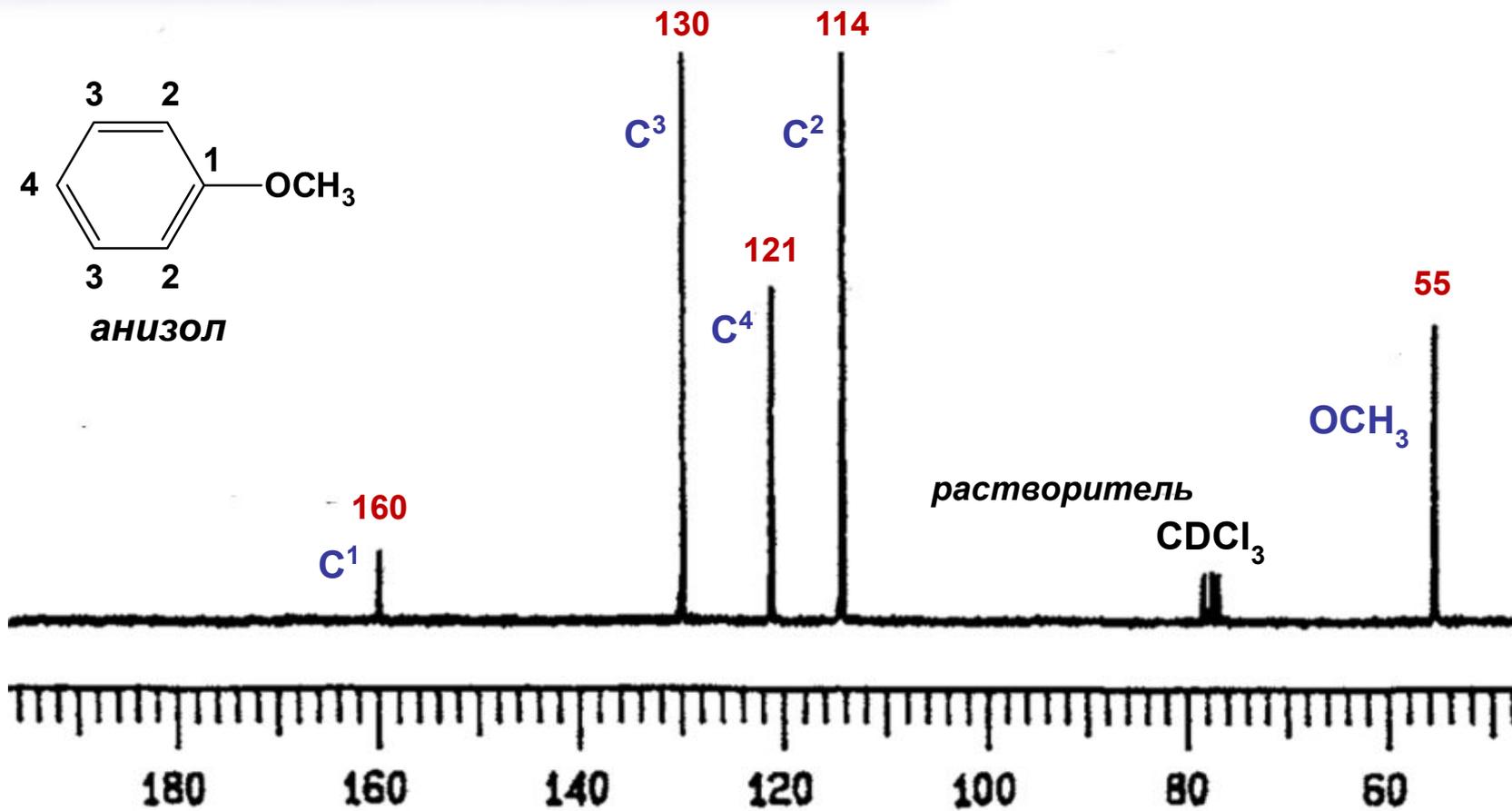


Спектр ЯМР ^{13}C

ЯМР спектроскопия



анизол

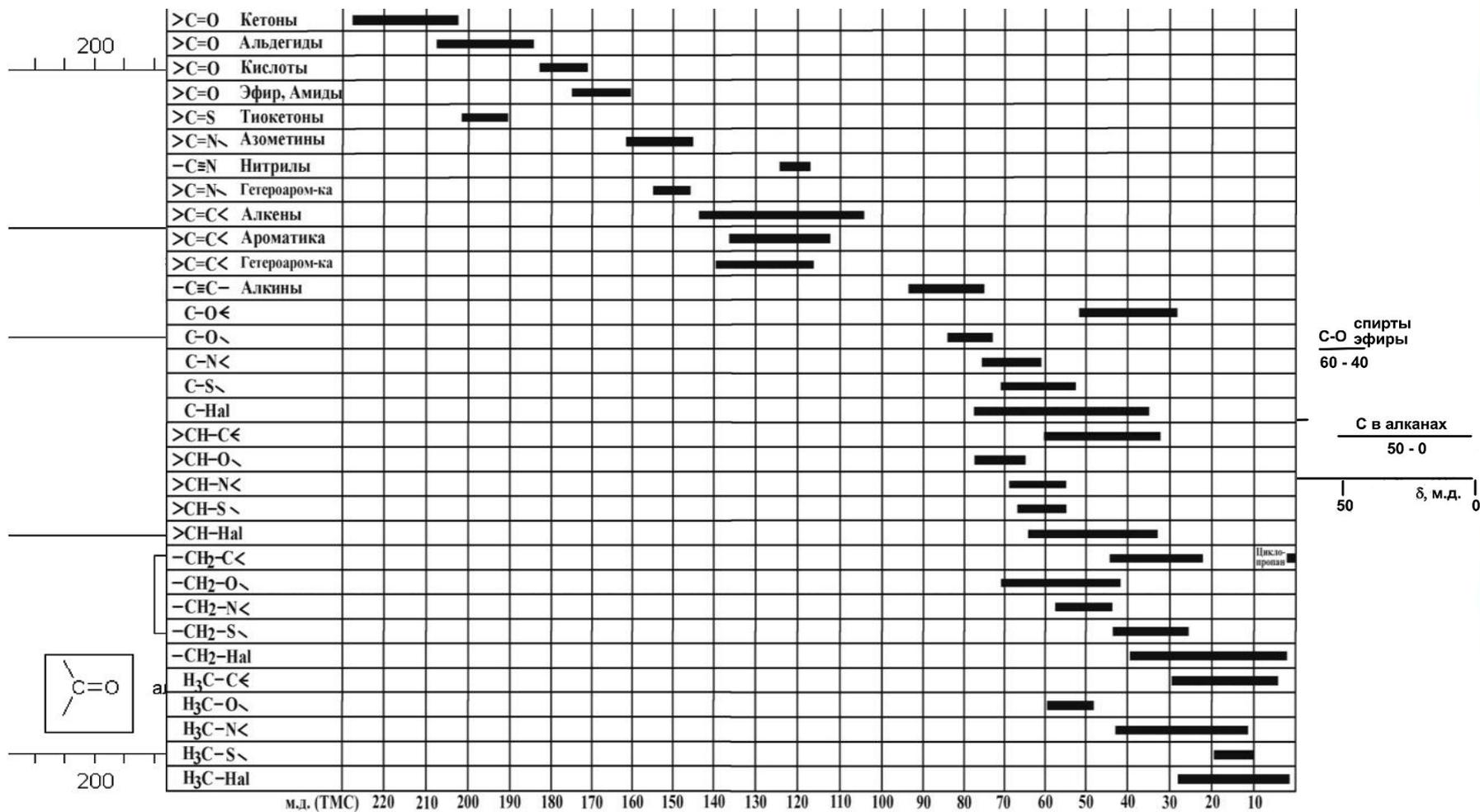


Спектр ЯМР ¹³C

ЯМР спектроскопия



Химические сдвиги ^{13}C



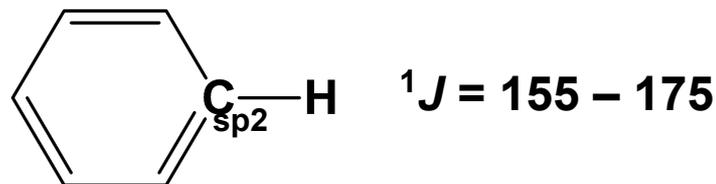
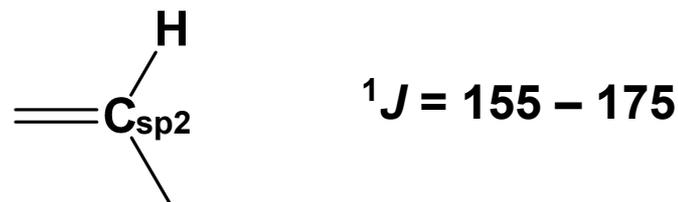
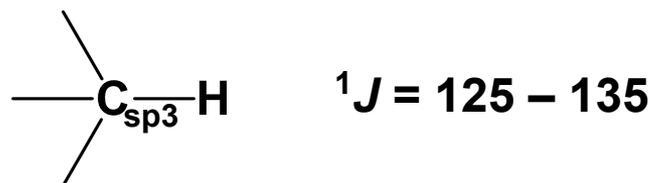
ЯМР спектроскопия



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

Константы спин-спинового взаимодействия ядер ^{13}C и ^1H :

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



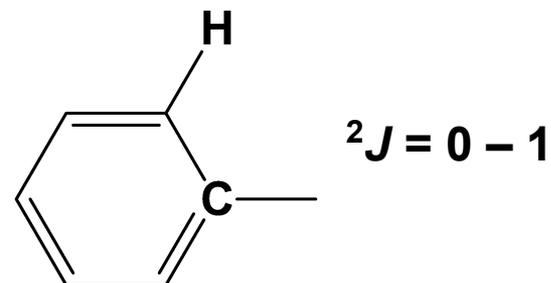
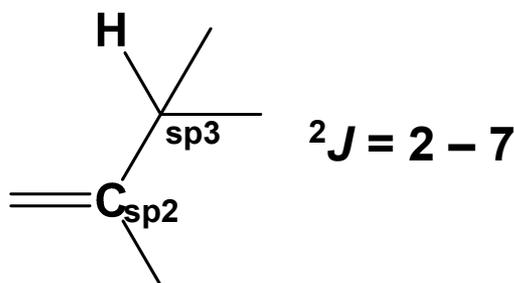
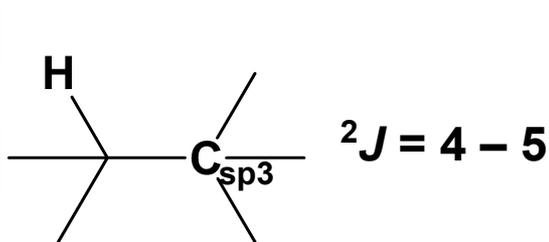
ЯМР спектроскопия



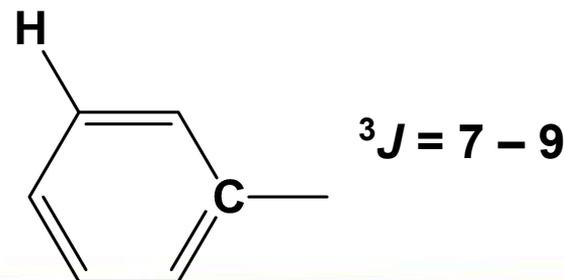
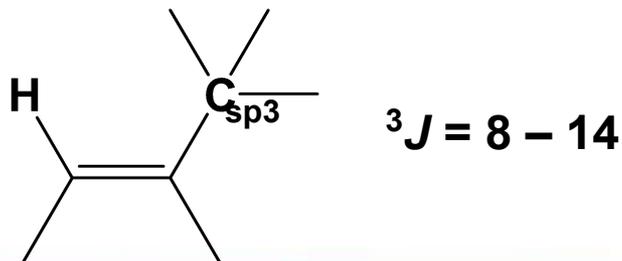
Сохранение спин-спинового взаимодействия в спектрах ^{13}C

Константы спин-спинового взаимодействия ядер ^{13}C и ^1H :

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

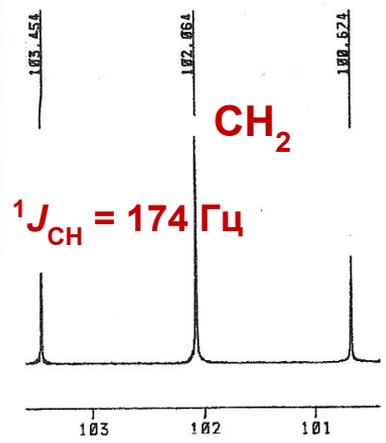
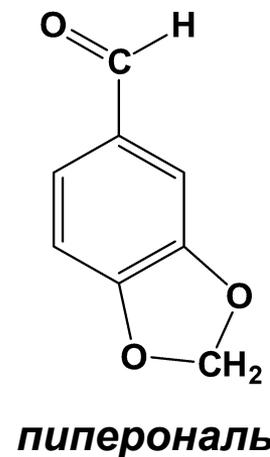
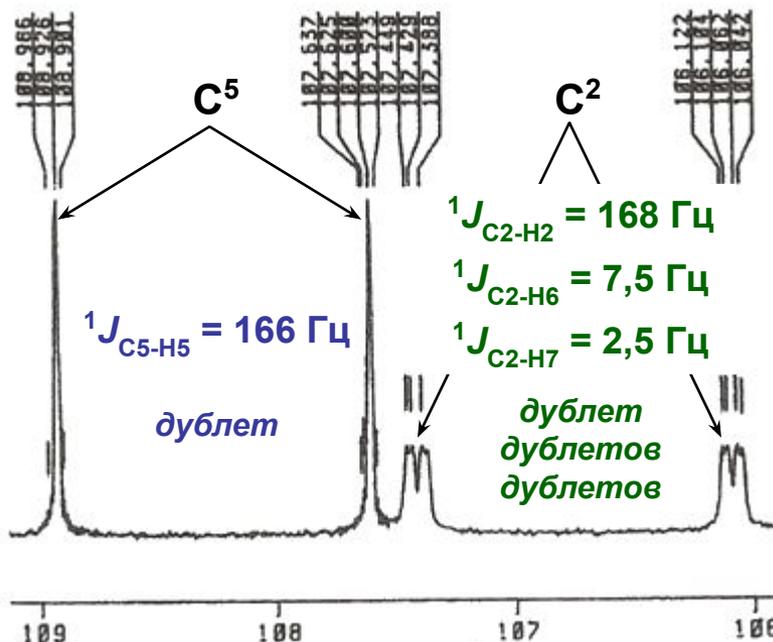
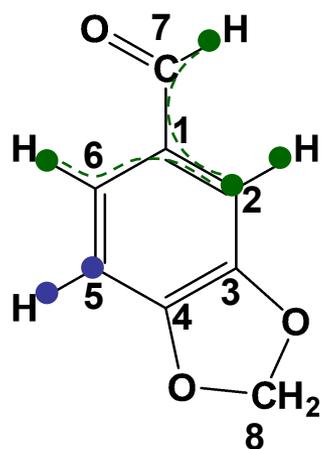


- Геминальные КССВ ядер $^3J_{\text{CH}}$, Гц:

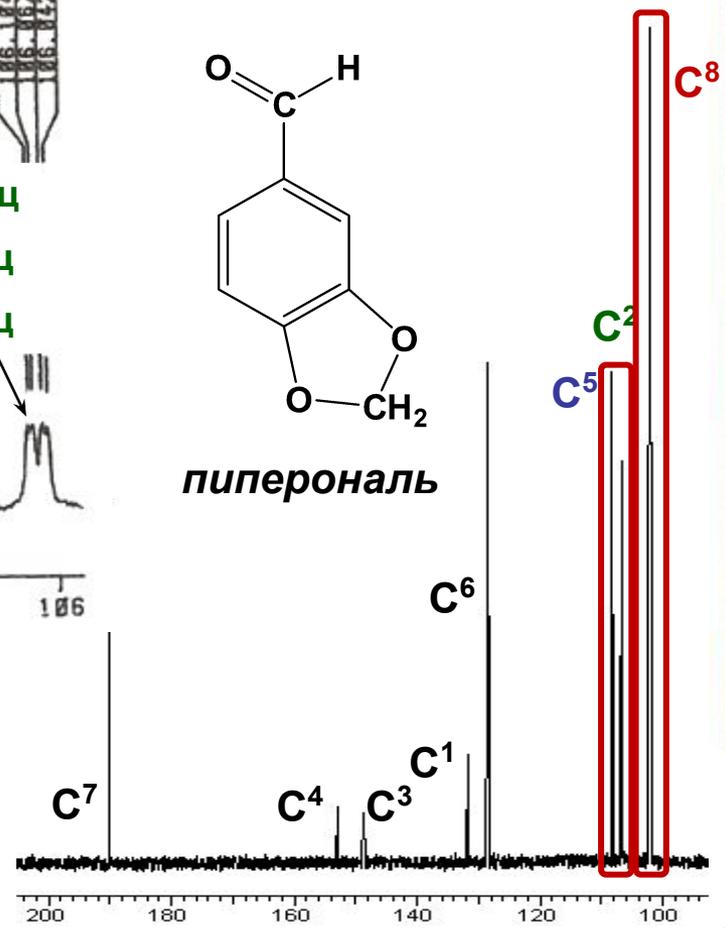


ЯМР спектроскопия

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



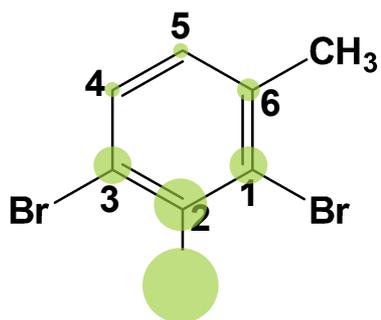
Спектр ЯМР ^{13}C



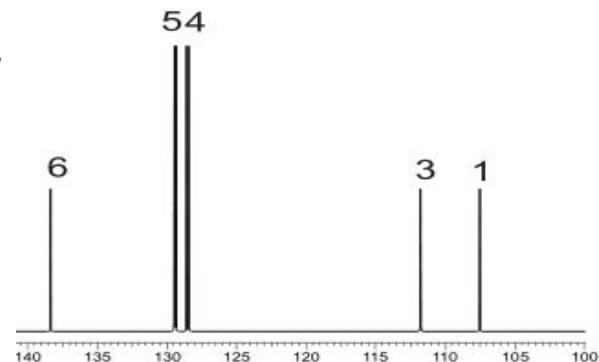
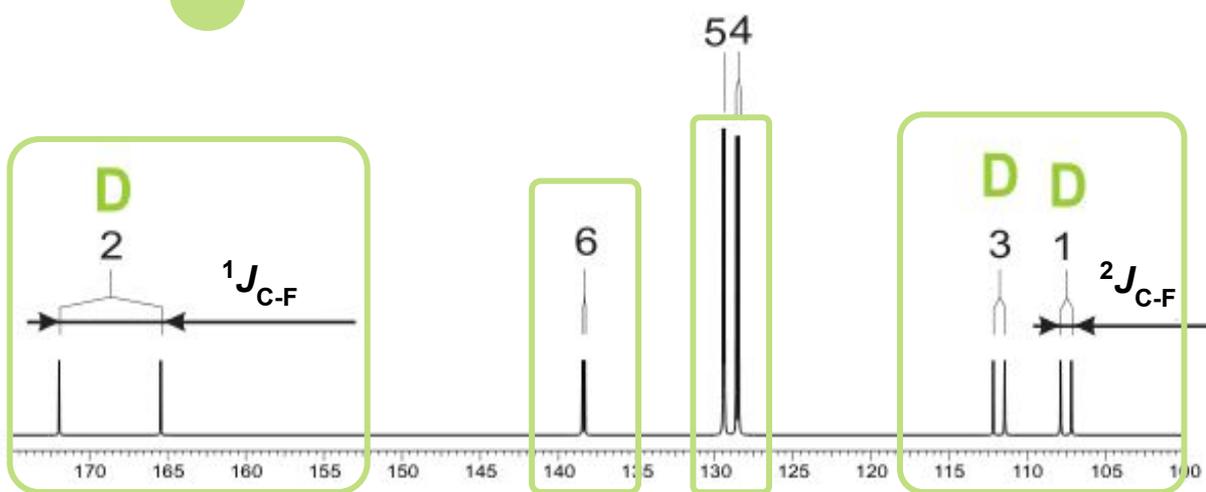
ЯМР спектроскопия

Спин-спинового взаимодействия в спектрах ^{13}C

Гетероядерное спин-спиновое взаимодействие:



1,3-дибром-2-фтор-4-метилбензол



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

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

Общие правила для интерпретации спектров ^{13}C

Химические сдвиги ^{13}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}C и ^1H имеет **сходство**;

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

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

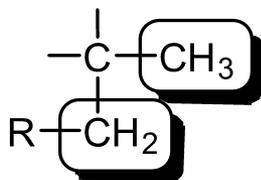
Следует различать в спектре сигнал **растворителя**.

ЯМР спектроскопия

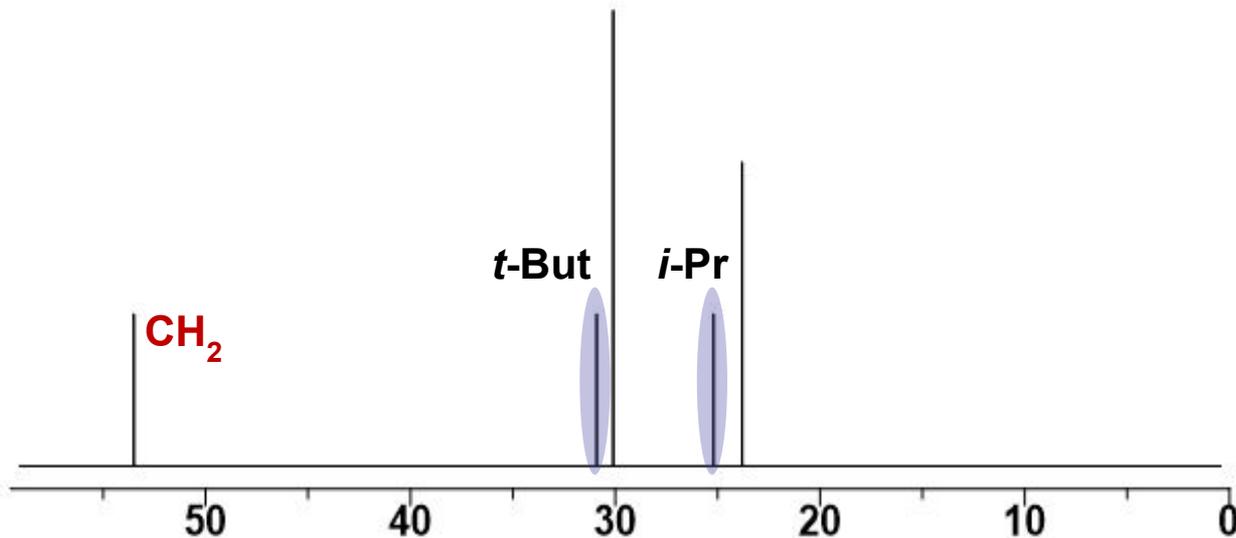
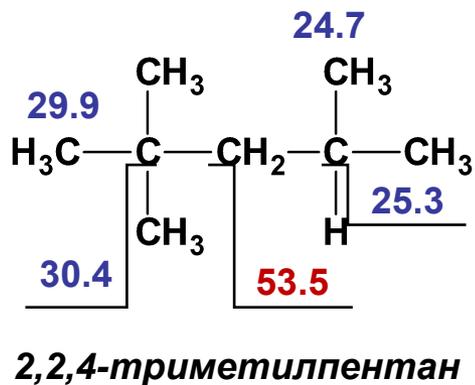


Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

Алканы



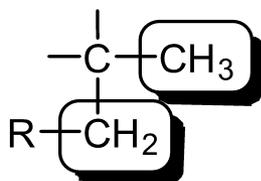
Сигналы алкановых углеводородов наблюдаются в области от ~ 0 до 60 м.д.



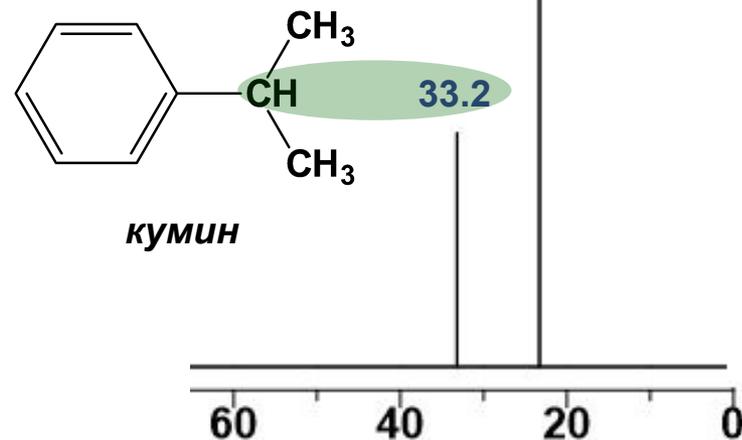
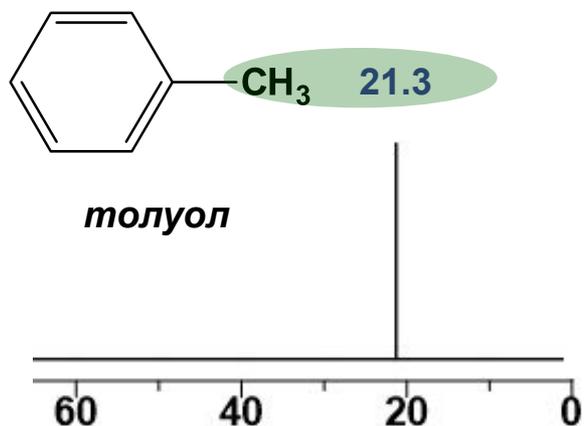
ЯМР спектроскопия

Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

Алканы



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



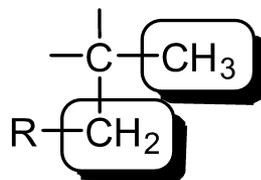
Это справедливо как для sp^3 -гибридизованного углерода (в **алканах**), так и для sp^2 -гибридизированного углерода (в **алкенах**).

ЯМР спектроскопия

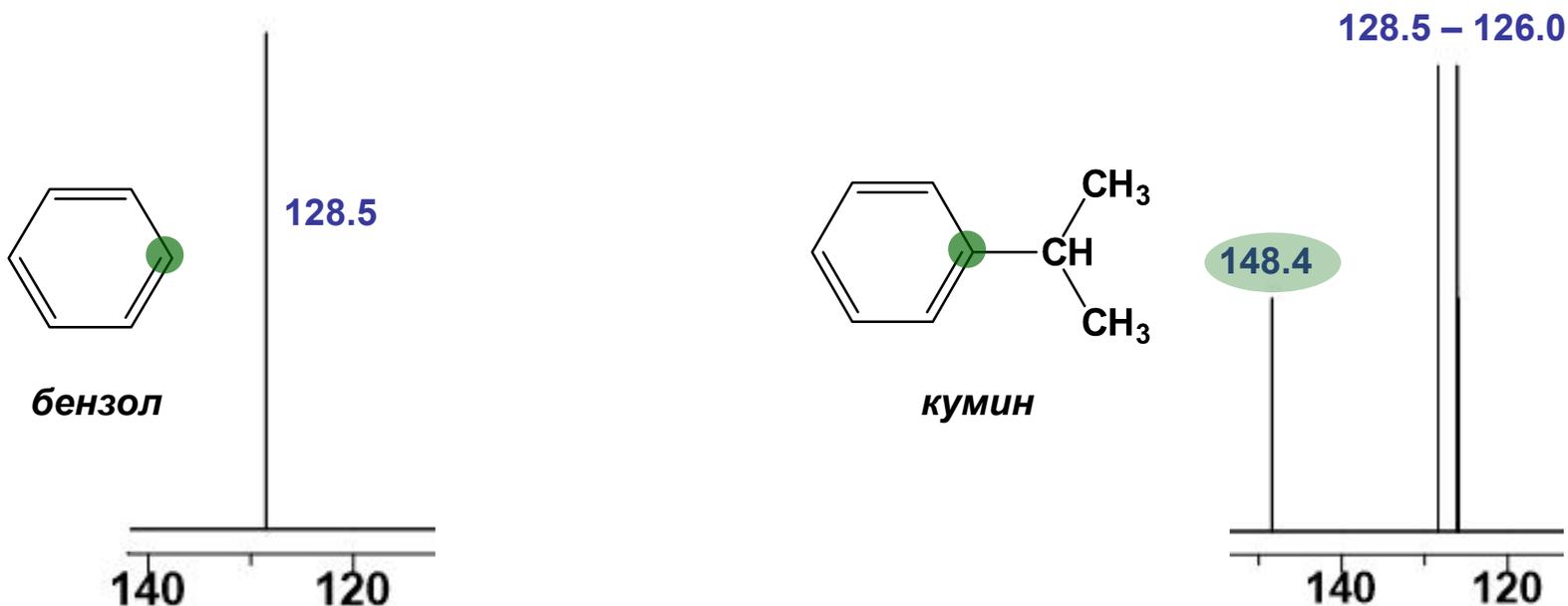


Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

Алканы



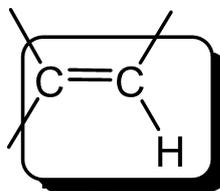
Алкилирование обычно смещает сигнал углерода в **слабое** поле.



ЯМР спектроскопия

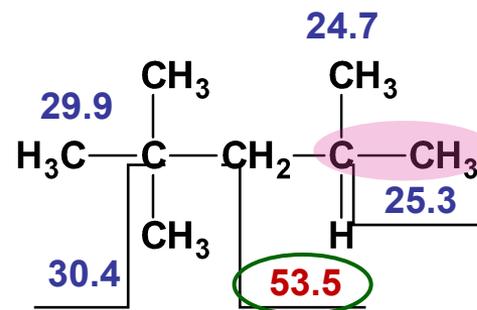
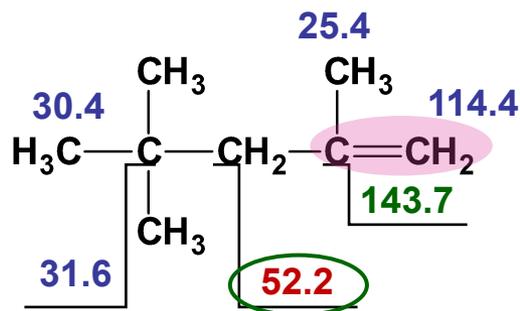
Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

Алкены



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

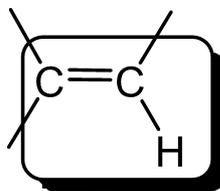
Двойные связи довольно **слабо** влияют на значение химических сдвигов sp^3 -гибридизированных атомов углерода в молекуле:





Особенности спектров ЯМР ^{13}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.

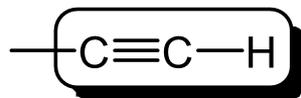
Центральный атом углерода ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}$) в алкилзамещенных **алленах** дает сигнал в области **200-215** м.д., в то время как **концевые** атомы углерода в группе $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$ – в диапазоне **75-80** м.д.

ЯМР спектроскопия



Особенности спектров ЯМР ^{13}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.

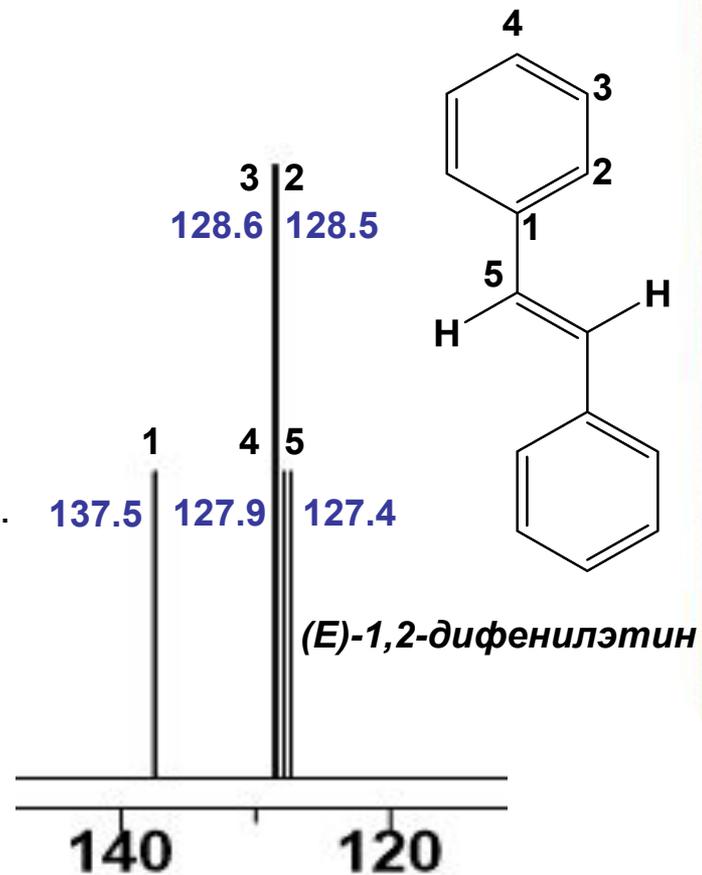
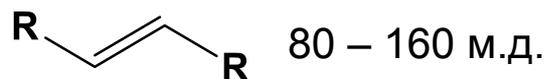
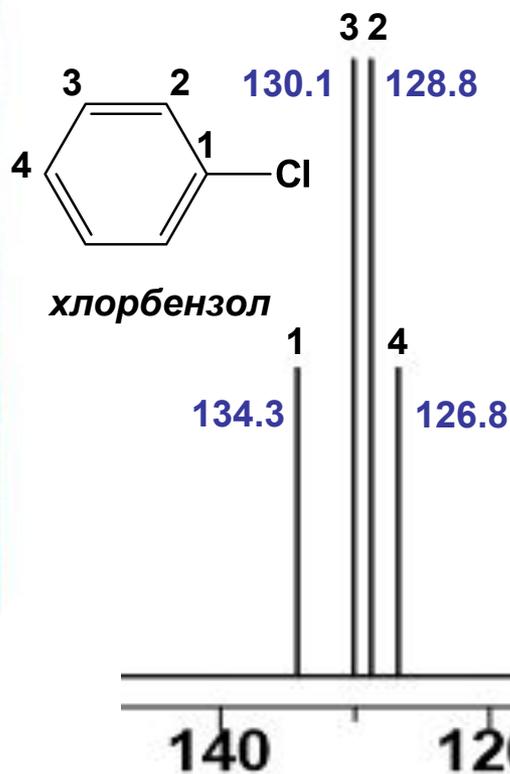
Ацетиленовая группа смещает сигнал связанного с ним **sp³**-гибридизованного углерода в **слабые** поля на **5-15** м.д.

Концевая группа **$\equiv\text{CH}$** дает сигнал, **сильно** смещенный в **сильные** поля по сравнению с **нетерминальной** группой **$\equiv\text{CR}$** .

ЯМР спектроскопия

Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

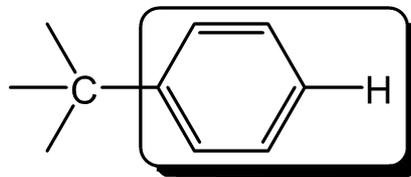
Кратные связи





Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

Ароматические соединения



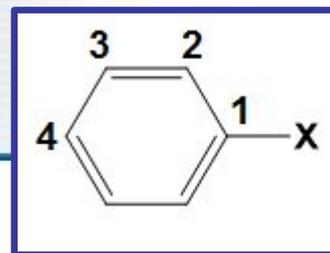
Бензол дает сигнал (**синглет**) в спектре ^{13}C с химическим сдвигом **128.5 м.д.** (растворитель CDCl_3).

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}C в **монозамещенном бензоле**.

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

ЯМР спектроскопия



$$\delta C_i = 128.5 + Z_i$$

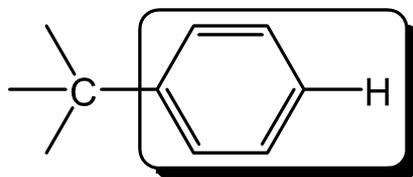
Влияние заместителей на химические сдвиги ядер ^{13}C в монозамещенных бензолах

Заместитель X	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
-H	0,0	0,0	0,0	0,0
-CH ₃	9,2	0,7	-0,1	-3,0
-CH=CH ₂	8,9	-2,3	-0,1	-0,8
-C≡CH	-6,2	3,6	-0,4	-0,3
-C ₆ H ₅	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 ₃	33,5	-14,4	1,0	-7,7
-NH ₂	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 ₂	19,9	-4,9	0,9	6,1
-C≡N	-16,0	3,5	0,7	4,3

ЯМР спектроскопия

Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

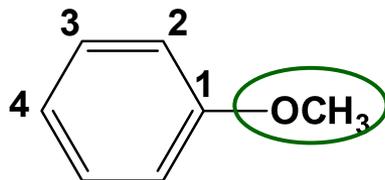
Ароматические соединения



Пример:

Цель: на основе данных таблицы инкрементов рассчитать химические сдвиги ^{13}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

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

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

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

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

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

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

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

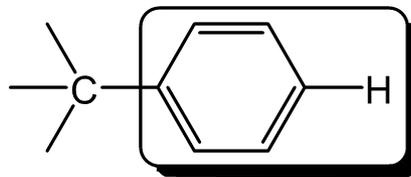
$$\delta_{\text{эксп}} = \mathbf{120.7} \text{ м.д.}$$

ЯМР спектроскопия



Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

Ароматические соединения



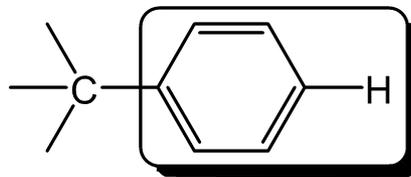
В **монозамещенных** ароматических соединений на сдвиги *пара*- и *мета*-углеродов влияют **заместители**: **электронодонорные** смещают сигналы в **сильные** поля, а **электроноакцепторные** – в **слабые**.

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

ЯМР спектроскопия

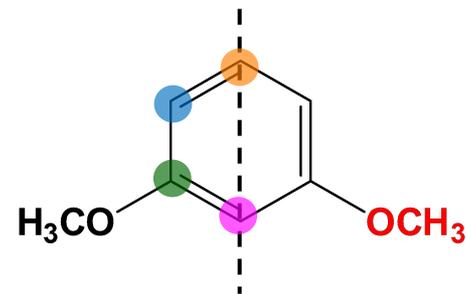
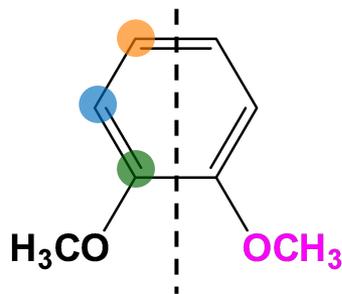
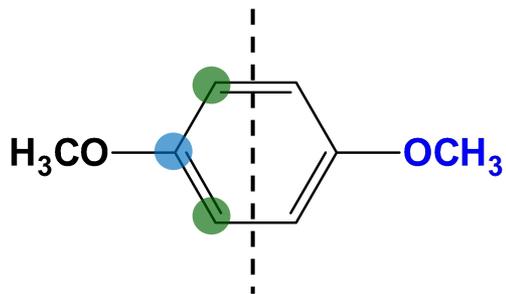
Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

Ароматические соединения



Спектры ЯМР ^{13}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**:

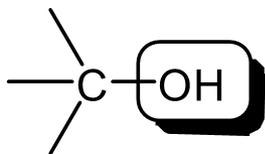


ЯМР спектроскопия

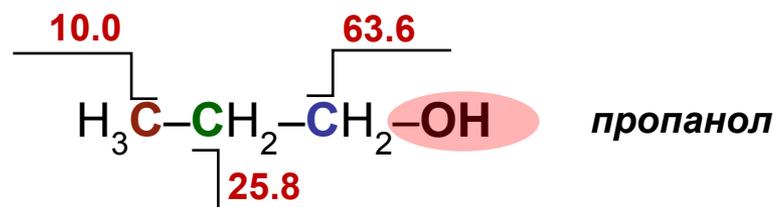
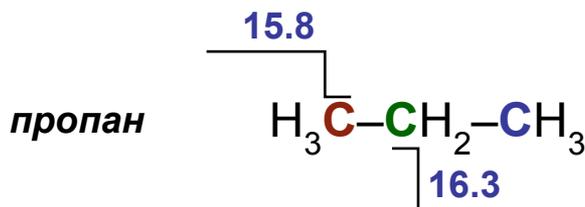


Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

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**.



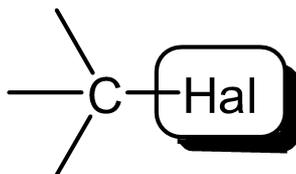
Для обнаружения спиртовой группы полезно использовать реакцию **ацетилирования**. При этом сигнал атома **С-1** сместится в **слабые** поля на **2.5-4.5 м.д.**, а сигнал **С-2** атома – в **сильные** поля на такую же величину.

ЯМР спектроскопия



Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

Галогенсодержащие соединения



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

Наличие **одного** атома **фтора** в CH_3F (**75.4** м.д.) приводит к **значительному** смещению сигнала по сравнению с CH_4 (**-2.3** м.д.), что объясняется **электроотрицательностью** фтора.

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

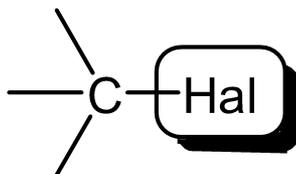


ЯМР спектроскопия



Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

Галогенсодержащие соединения



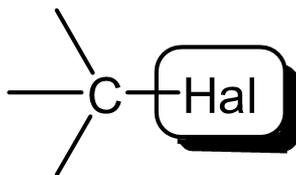
Для атома углерода в CH_3I (**-139.9** м.д.) также наблюдается сильное смещение в **сильное** поле по сравнению с углеродным сигналом CH_4 (**-2.3** м.д.).

Спектроскопия ЯМР ^{13}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**.

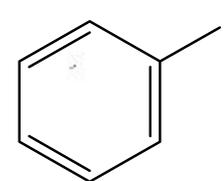
ЯМР спектроскопия

Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

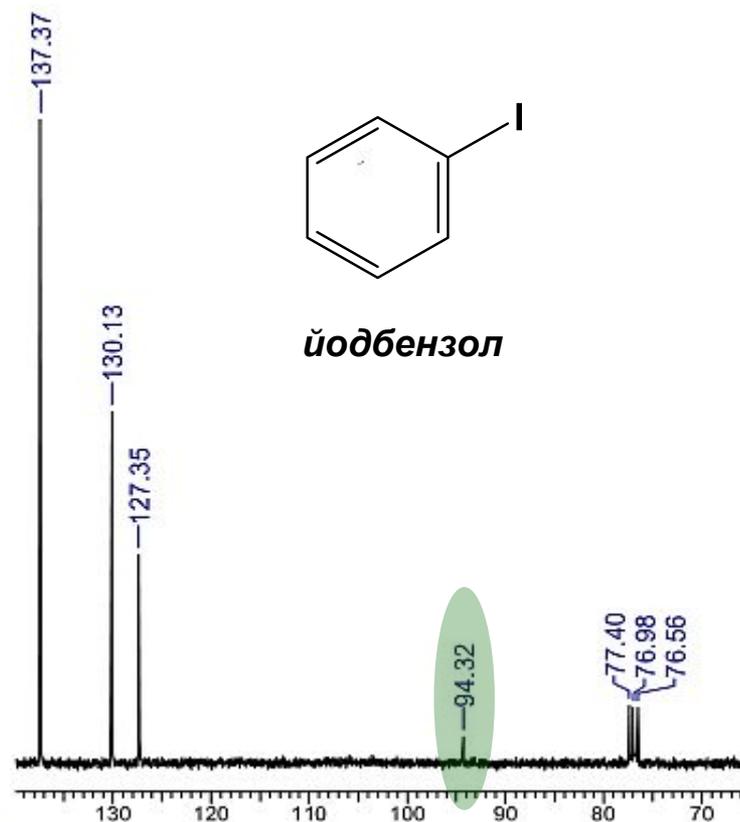
Галогенсодержащие соединения



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



йодбензол

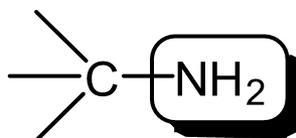


ЯМР спектроскопия



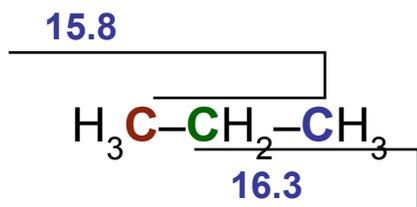
Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

Амины

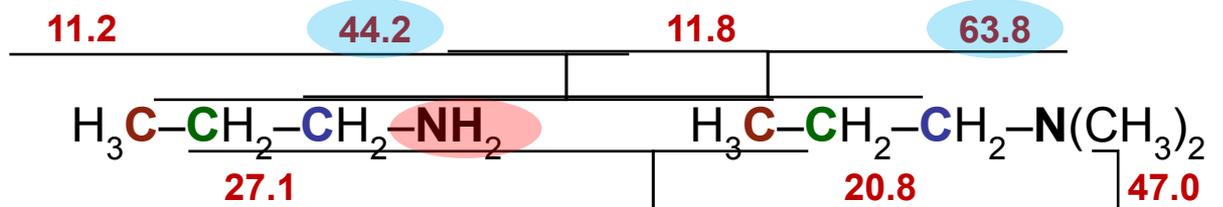


Концевая NH_2 группа, связанная с **алкильной** цепочкой, смещает сдвиг атома **С-1** в **слабое** поле примерно на **30** м.д., атома **С-2** – в **слабое** поле на **10** м.д. и атома **С-3** – в **сильное** поле на **5** м.д. по сравнению с аналогичными сигналами **алканов**.

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



пропан

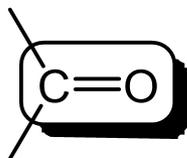


1-пропанамин

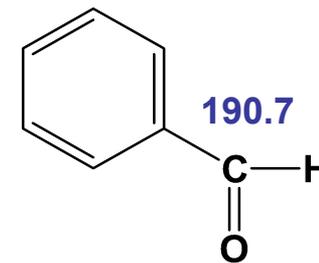
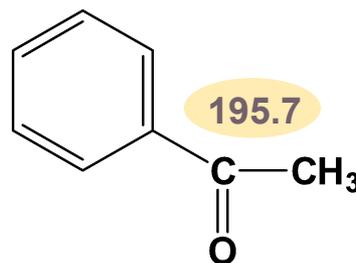
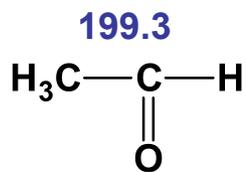
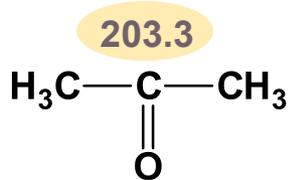
N,N-диметилпропан-1-амин

Особенности спектров ЯМР ^{13}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.

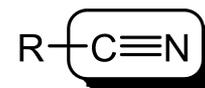
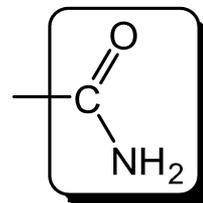
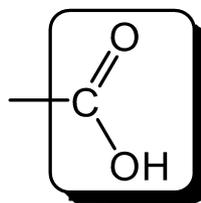
Замена метильной группы в ацетоне на фенильный радикал вызывает смещение сигнала карбонильного углерода в **сильное** поле.

Аналогичное смещение пика вправо наблюдается и для α,β -незамещенных соединений: акролеин – 192.1 м.д., пропионовый альдегид – 201.5 м.д.

ЯМР спектроскопия

Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

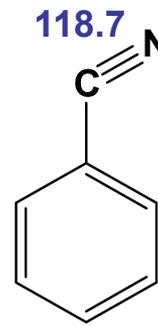
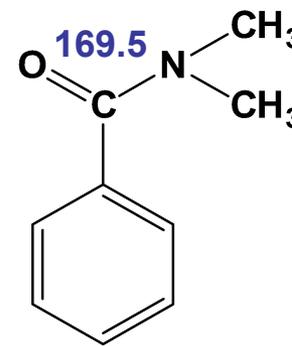
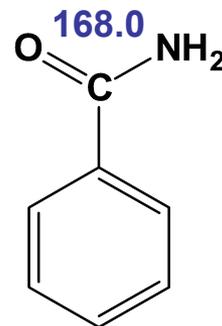
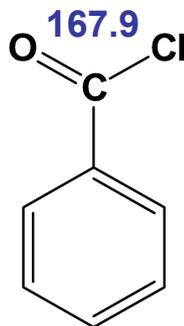
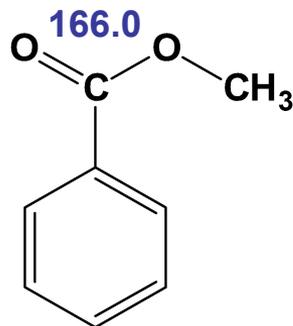
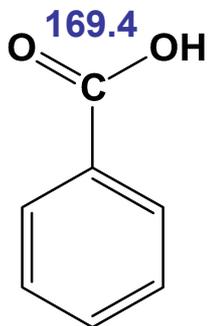
Карбоновые кислоты и их производные



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 ^1H получают три главных параметра, позволяющие определять строение молекулы:

- химический сдвиг
- мультиплетность – КССВ
- интегральную интенсивность

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

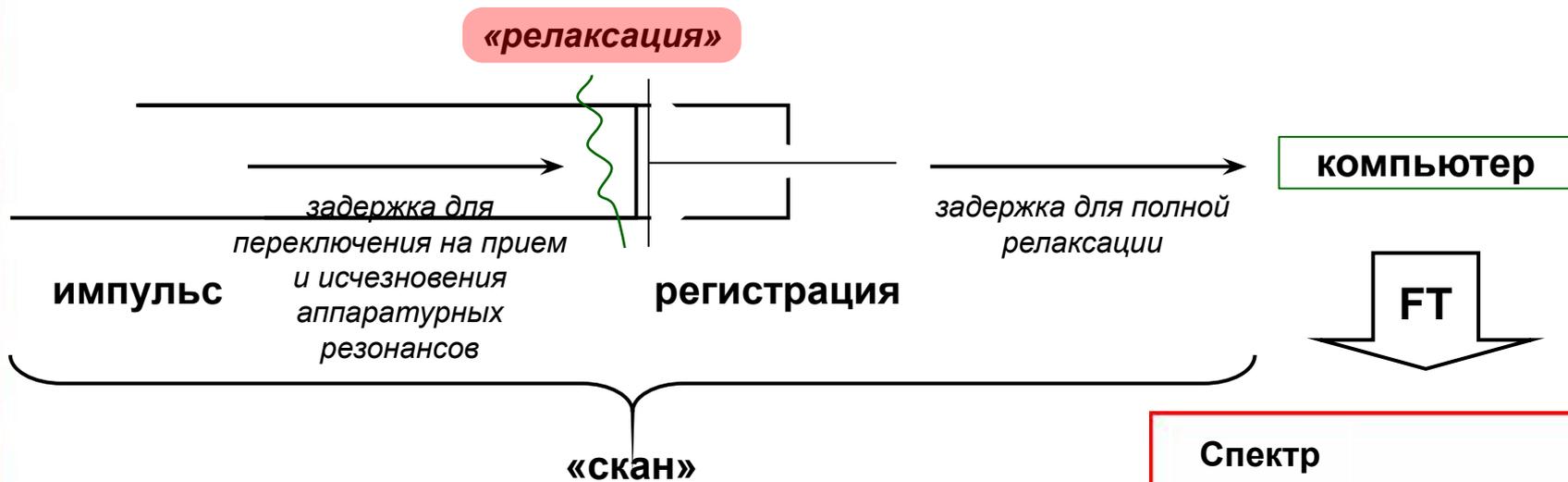
- химический сдвиг

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

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

ЯМР спектроскопия

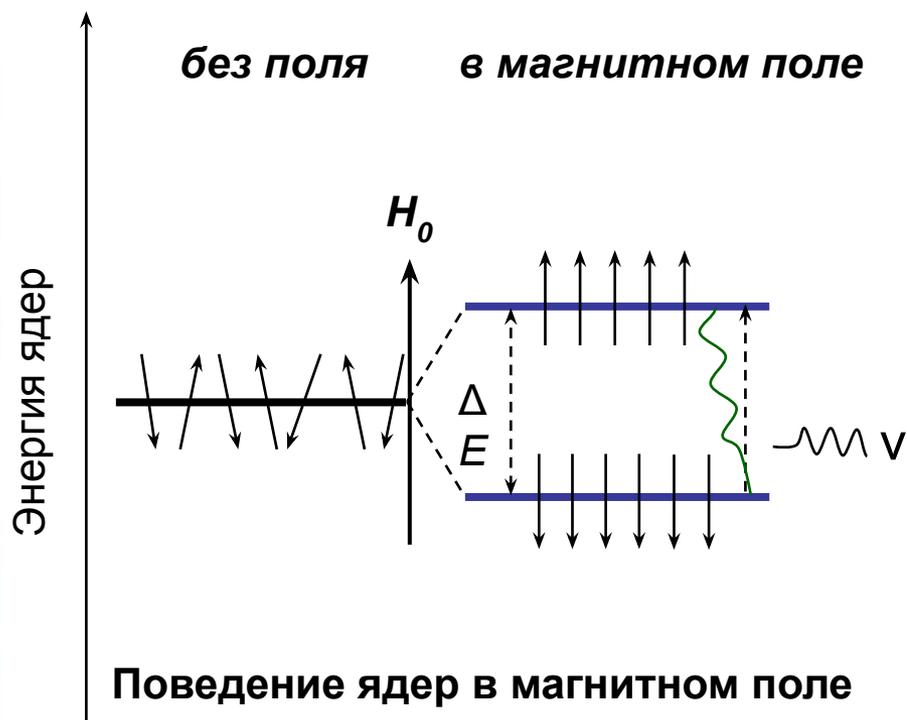
Простейший импульсный эксперимент ЯМР



«Скан» повторяется определенное число раз:

- для регистрации спектра ЯМР ^1H требуется **1-8 сканов**
- для регистрации спектра ЯМР ^{13}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 ^1H **уширенный**.

Большое время релаксации (ядра ^{13}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}C

Основные причины искажения истинных **количественных** соотношений между интенсивностями сигналов в спектрах ЯМР ^{13}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.

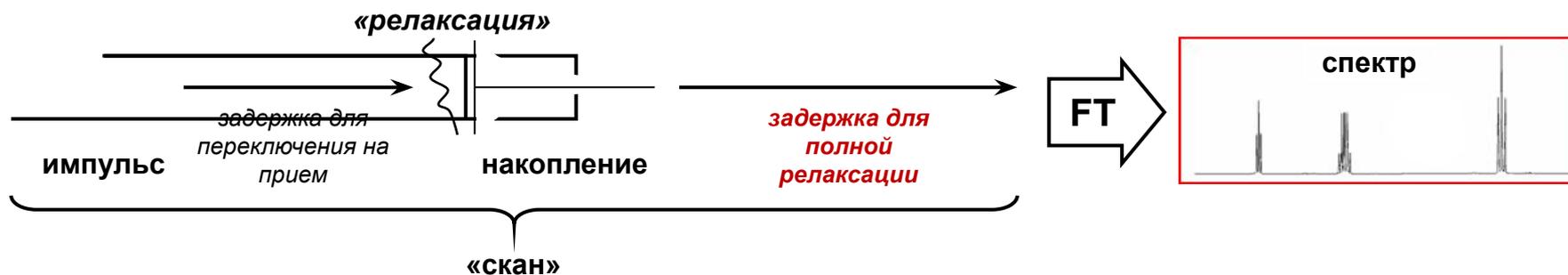
Чтобы спектр ЯМР ^{13}C стал **количественным** надо уравнивать **время релаксации** ядер с различным окружением протонами и другими ядрами или уменьшить время спин-решеточной релаксации T_1 .



Количественная спектроскопия ЯМР ^{13}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}C

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

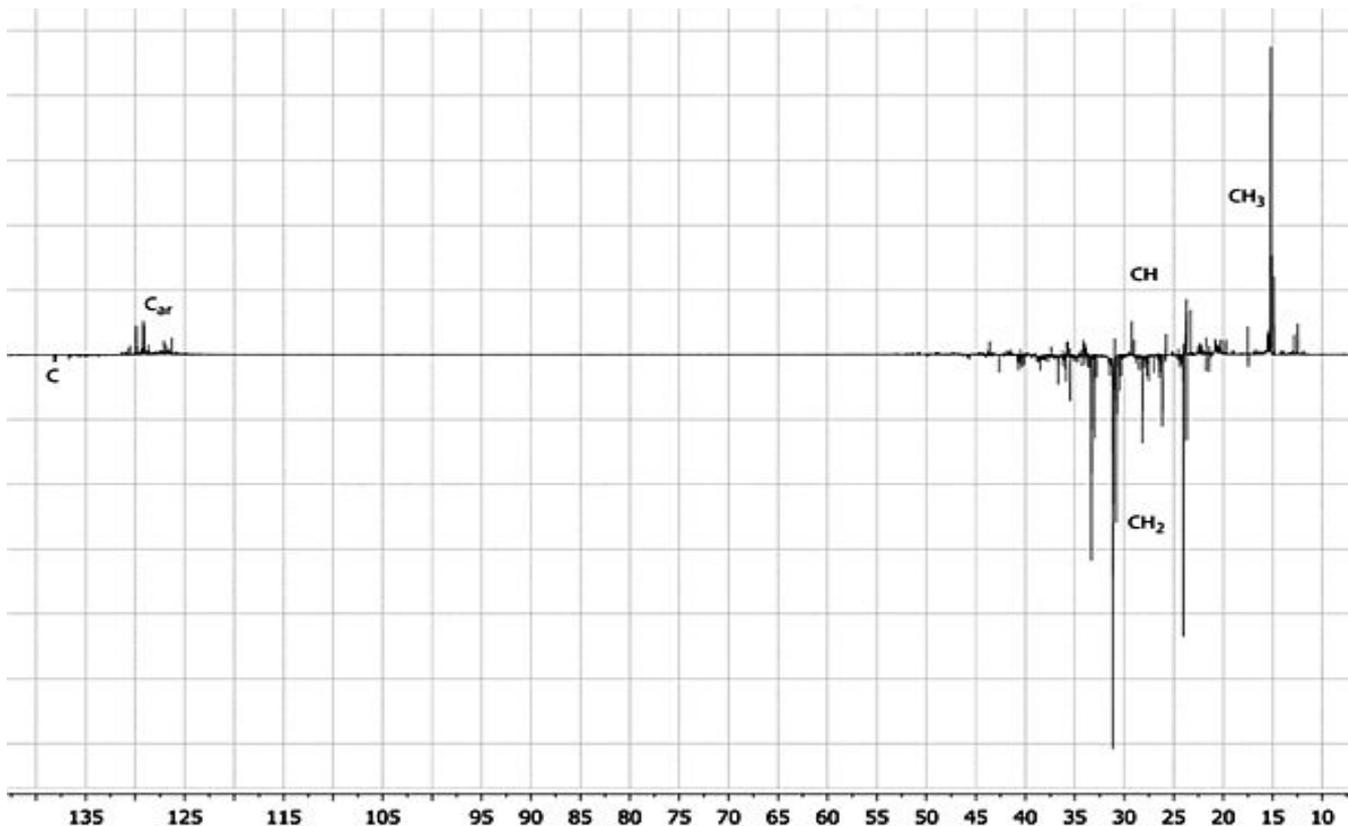
Фрагментный состав характеризует содержание в исследуемом объекте всех **углеводородных** фрагментов (CH_n , где $n = 0\div 3$), **гетероатомных** фрагментов и **функциональных** групп ($-\text{O}-$, $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\text{H}=\text{O}$, COOH , $-\text{S}-$, $>\text{S}=\text{}$,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

Количественная спектроскопия ЯМР ^{13}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}C



Спектр ЯМР ^{13}C нефти

ЯМР спектроскопия

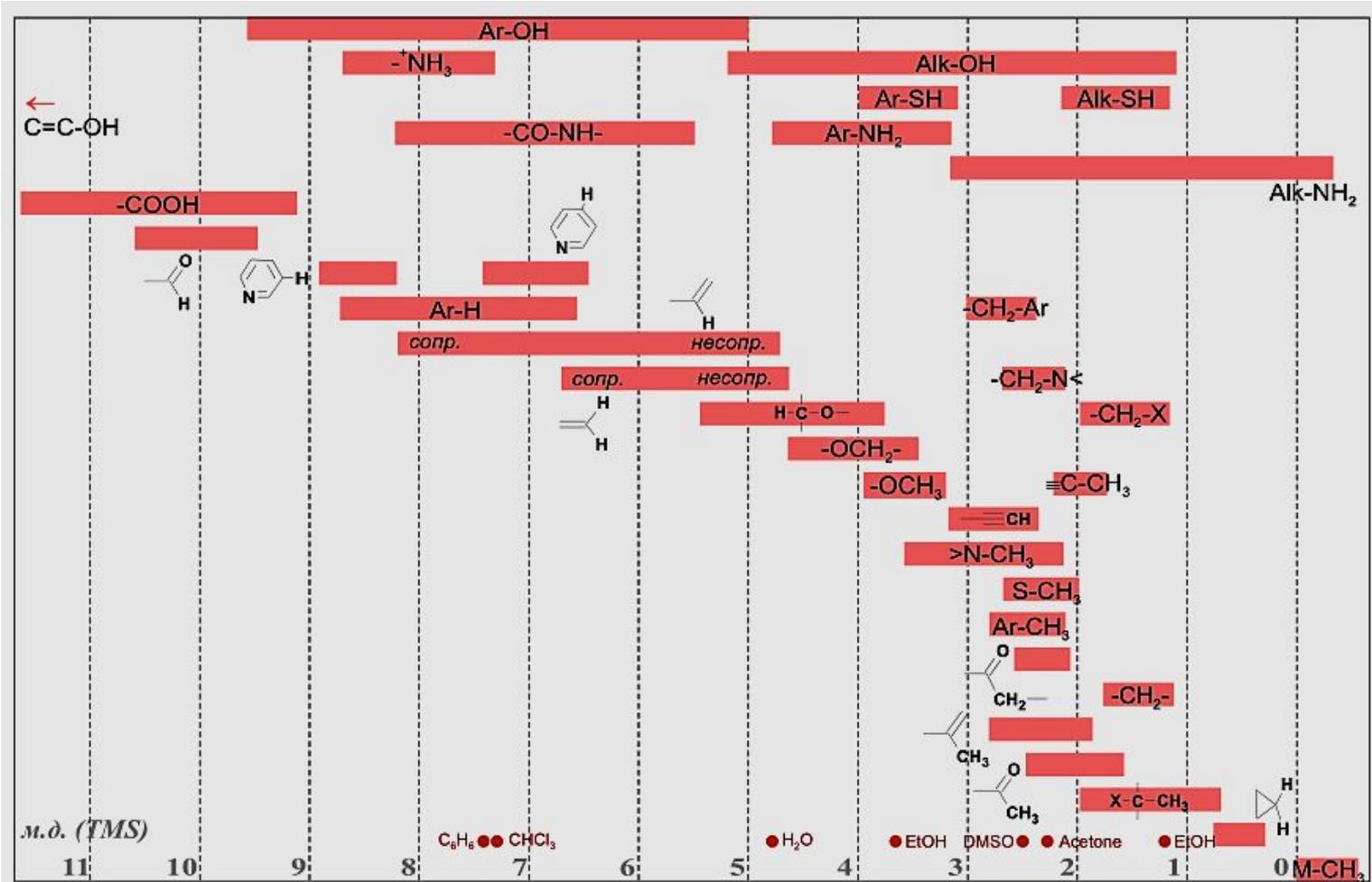


При решении задач следует обратить внимание на основные критерии:

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

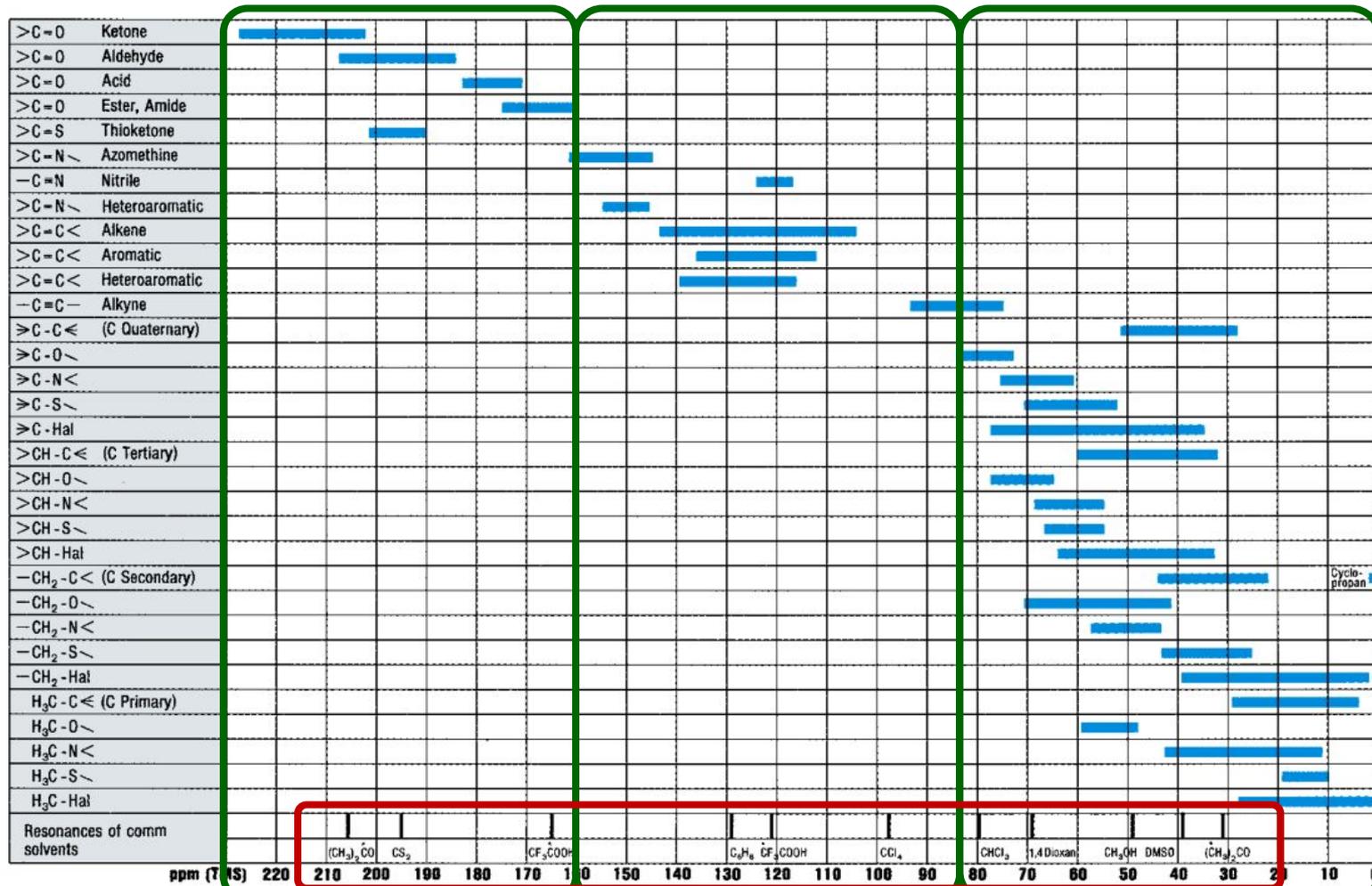
ЯМР спектроскопия

Химические сдвиги ^1H



ЯМР спектроскопия

Химические сдвиги ^{13}C



ЯМР спектроскопия



Химические сдвиги растворителей в спектрах ПМР

Растворитель	Формула	δ ^1H , м.д.	δ ^{13}C , м.д.
ацетон- d_6	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2,04	206,0; 29,8
ацетонитрил- d_3	CD_3CN	1,94	118,2; 1,3
бензол- d_6	C_6D_6	7,16	128,5
вода- d_2	D_2O	4,62	-
ДМСО- d_6	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	2,50	39,5
метанол- d_4	CD_3OD	4,78; 3,30	49,0
нитрометан- d_3	CD_3NO_2	4,33	62,8
тетрагидрофуран- d_8	$(\text{CD}_2)_4\text{O}$	3,57; 1,72	67,4; 25,2
хлороформ- d	CDCl_3	7,27	77,0
хлористый метилен- d_2	CD_2Cl_2	5,31	53,8

ЯМР спектроскопия



Индуктивный эффект соседнего заместителя оказывает максимальное влияние на химический сдвиг

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

ЯМР спектроскопия



Индуктивный эффект заместителей аддитивен

Группа	х.с. ^1H ЯМР, δ , м.д.	х.с. ^{13}C ЯМР, δ , м.д.
Cl-CH_3	3.06	24.9
Cl_2CH_2	5.30	54.9
Cl_3CH	7.27	77.2
Ph-CH_3	2.36	21.5
Ph_2CH_2	3.88	41.9
Ph_3CH	5.31	57.1
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., ^1H ЯМР, м.д.	х.с., ^{13}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
C_6H_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}C .

ЯМР спектроскопия



Задание:

Представлен фрагмент спектра ЯМР ^{13}C , сигнал CDCl_3 .

Объясните количество и интенсивность компонентов сигнала дейтерохлороформа (CDCl_3).

Решение:

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

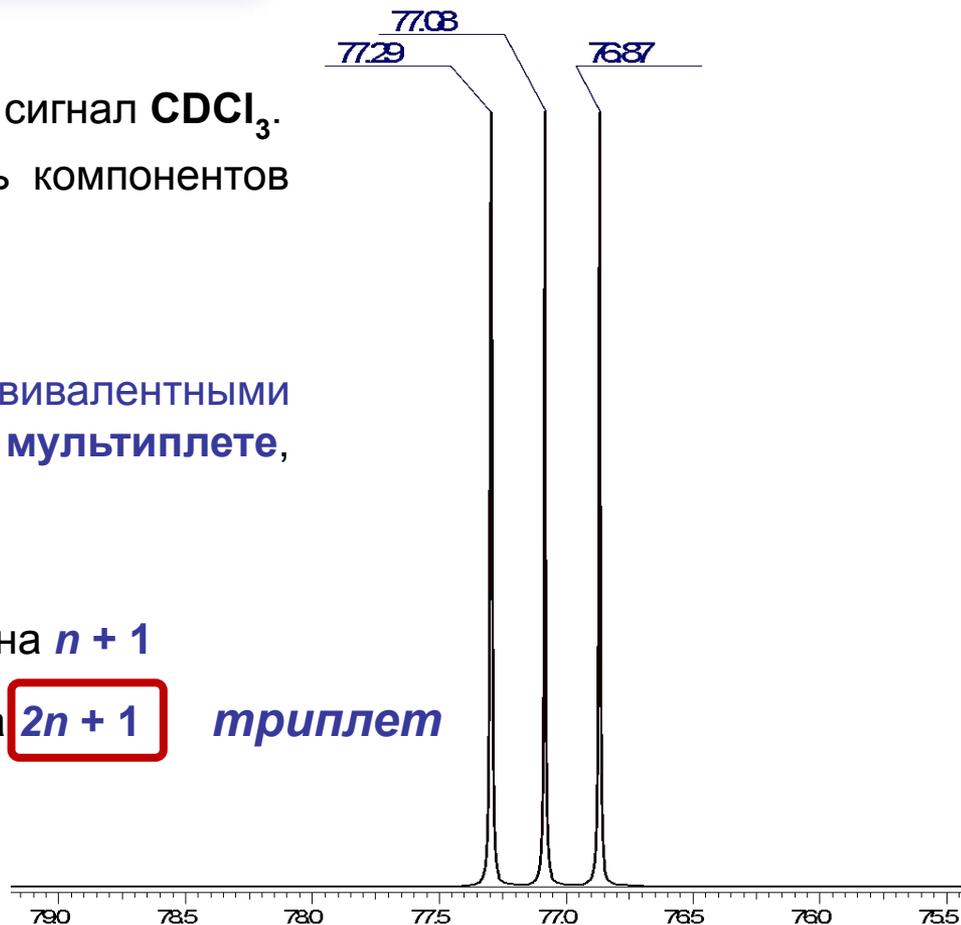
$$2nI + 1$$

Для ^1H $I = 1/2$, тогда мультиплетность равна $n + 1$

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

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

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



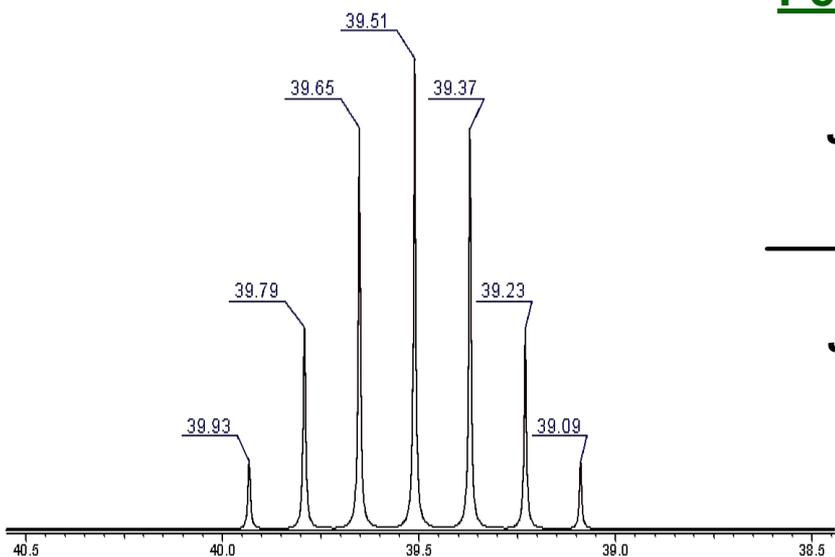
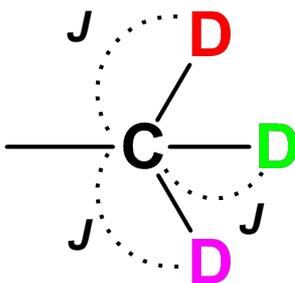
ЯМР спектроскопия



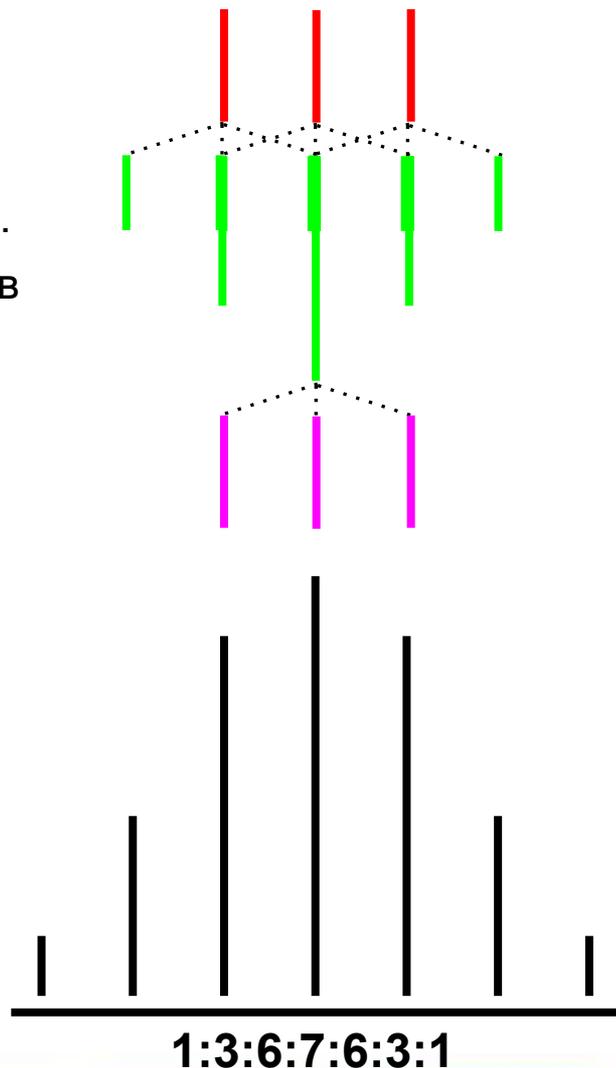
Задание:

Представлен фрагмент спектра ЯМР ^{13}C , сигнал $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.
Объясните количество и интенсивность компонентов диметилсульфида (CD_3SOCD_3)

Решение:



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



ЯМР спектроскопия



Задание:

Представлены результаты анализа ЯМР ^{13}C *пара*-анизидина в CDCl_3 :

Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ м.д: 57, 115, 116, 140, 153.

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

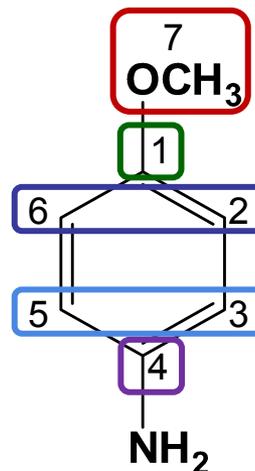
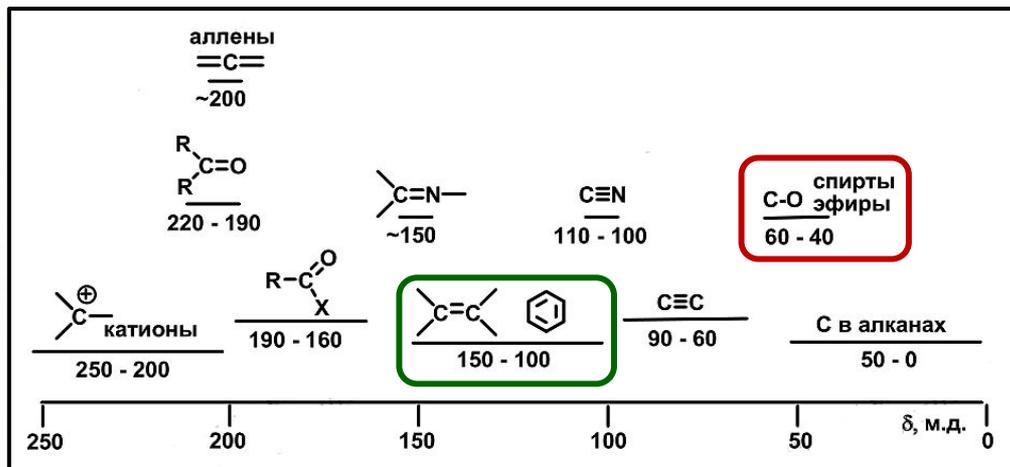
Решение:

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**

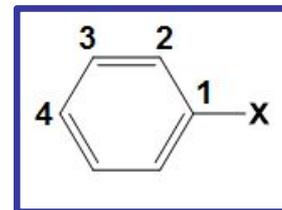


Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ м.д.: **57, 115, 116, 140, 153.**

3. Отнесение сигналов.

- Самый сильнополюсный сигнал (**57** м.д.) относится к атому углерода **метокси-группы** (C_{sp^3} , связанный с электроноакцептором – **O**).
- Два слабополюсных сигнала (**140, 153** м.д.) относятся к атомам углерода, непосредственно связанными с группами **OCH_3 , NH_2** (C_{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 (δ) 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

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

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

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

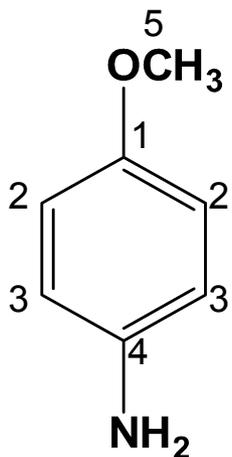
$$\delta C^4 = 128.5 - 7.7 + 18.2 = \mathbf{139} \text{ м.д.}$$

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

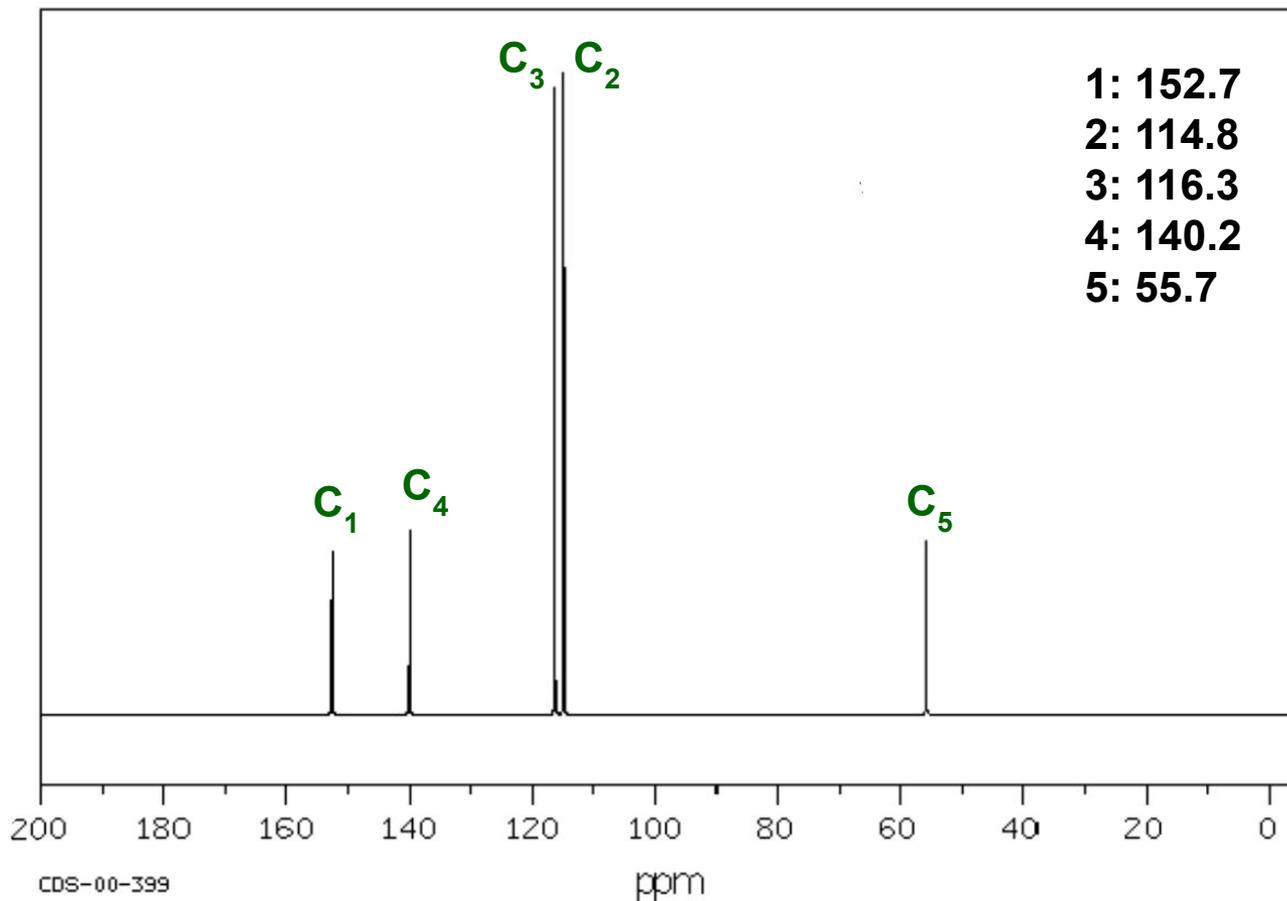
Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ м.д.: 57 (C-7), 115 (C-2,6), 116 (C-3,5), 140 (C-4), 153 (C-1).

ЯМР спектроскопия

4. Проверка.



57, 115, 116, 140, 153.



Ответ:

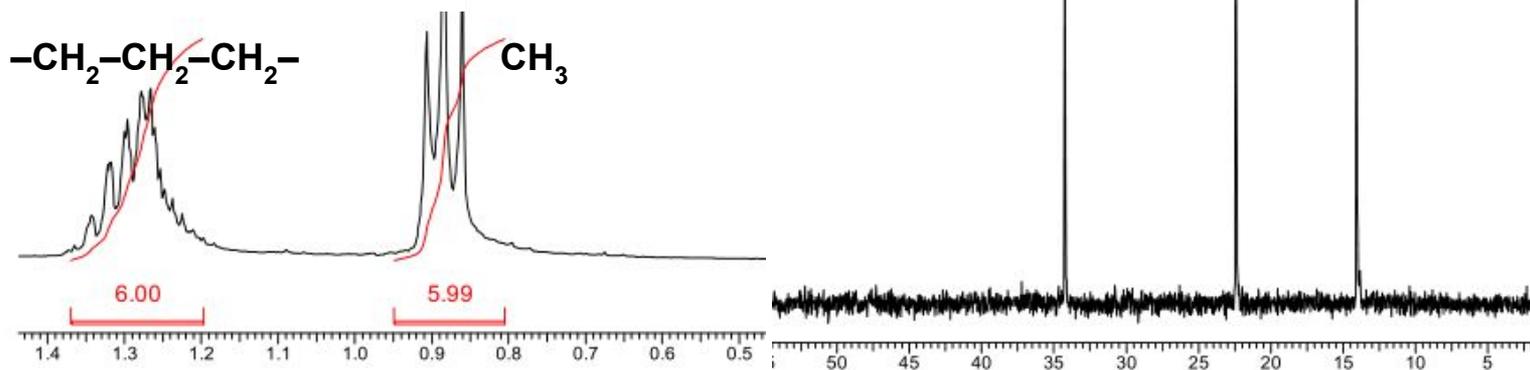
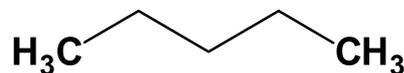
Данные спектра **соответствуют** структуре.

ЯМР спектроскопия

Задание: Приведены фрагменты спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединения C_5H_{12} .
Интерпретировать спектры и предложить структуру?

Решение:

- Сигнал **0.88** м.д. принадлежит двум **метильным** группам ($\text{CC}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$).
- Сигнал **1.28** м.д. может принадлежать $-\text{CH}_2-$ и/или $>\text{CH}-$ фрагментам.
- В спектре ^{13}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:

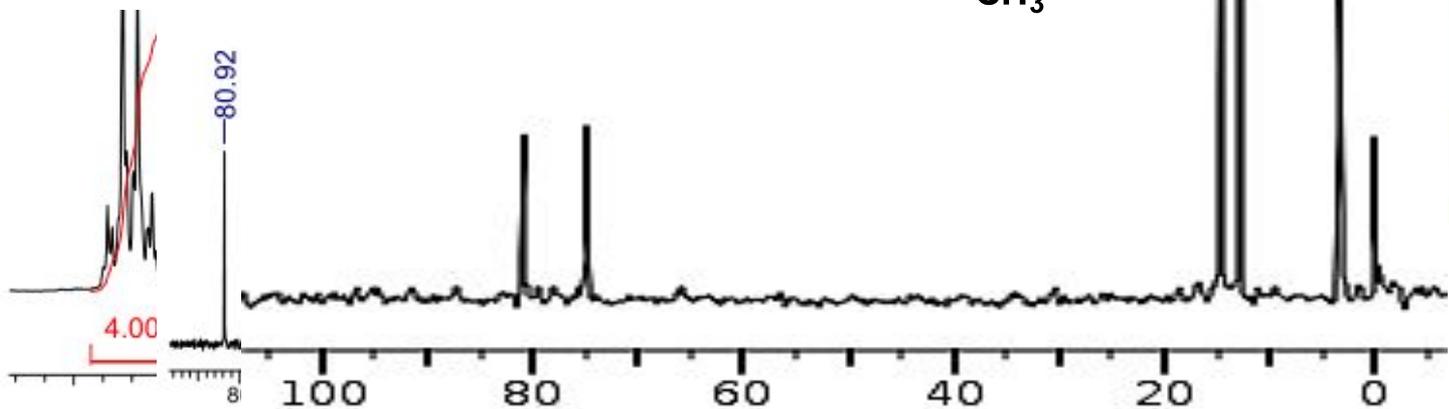
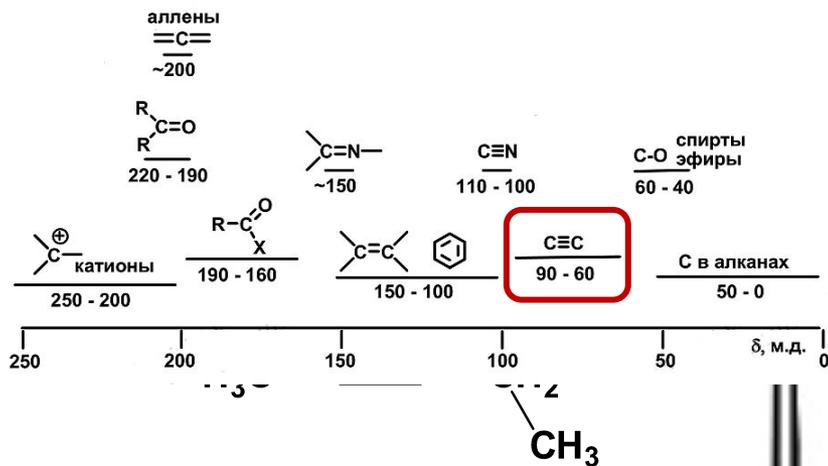
н-пентан.

ЯМР спектроскопия

Задание: Приведены фрагменты спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединения C_6H_{10} . Интерпретировать спектры и предложить структуру?

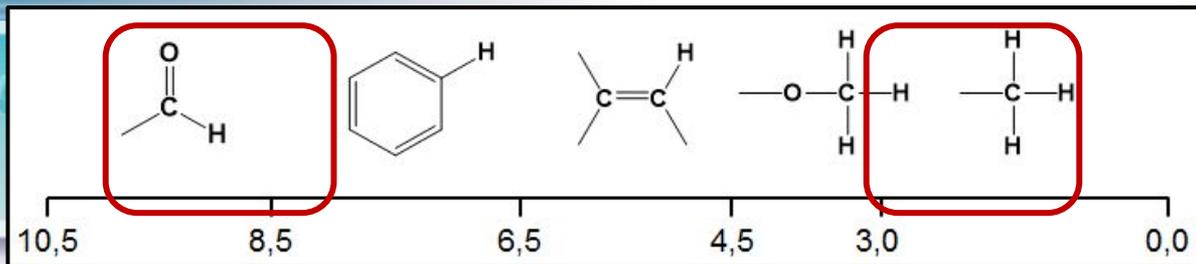
Решение:

- Степень ненасыщенности = 2.
- "классическая" A_2X_3 -система : группы (квартет – триплет).
- В спектре ^{13}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

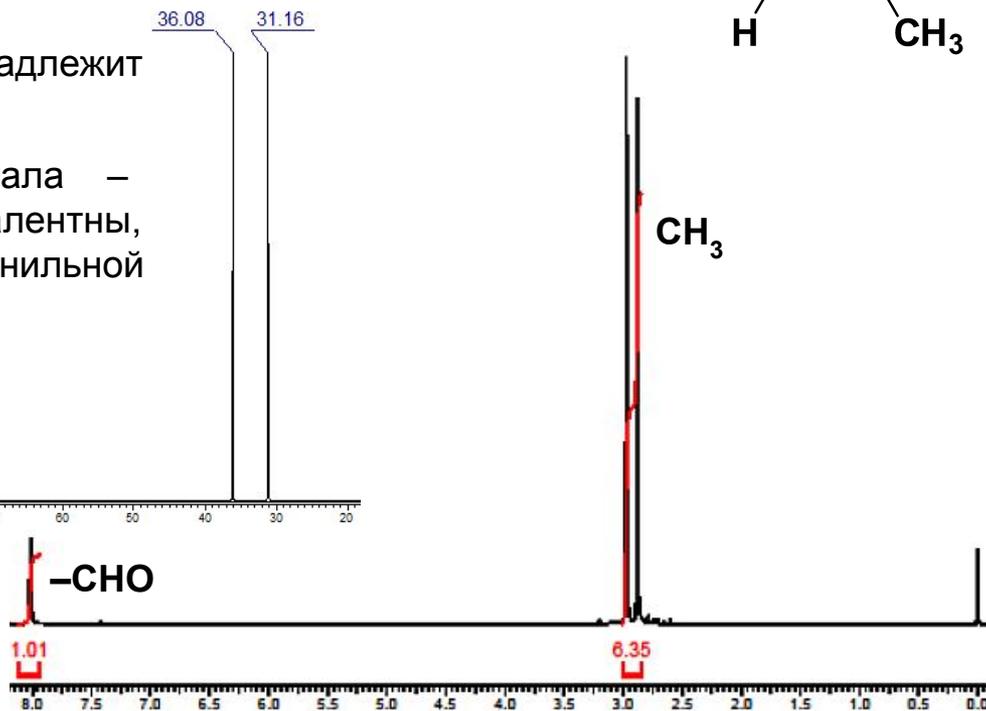
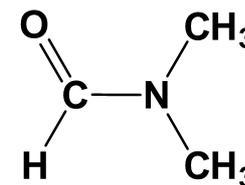
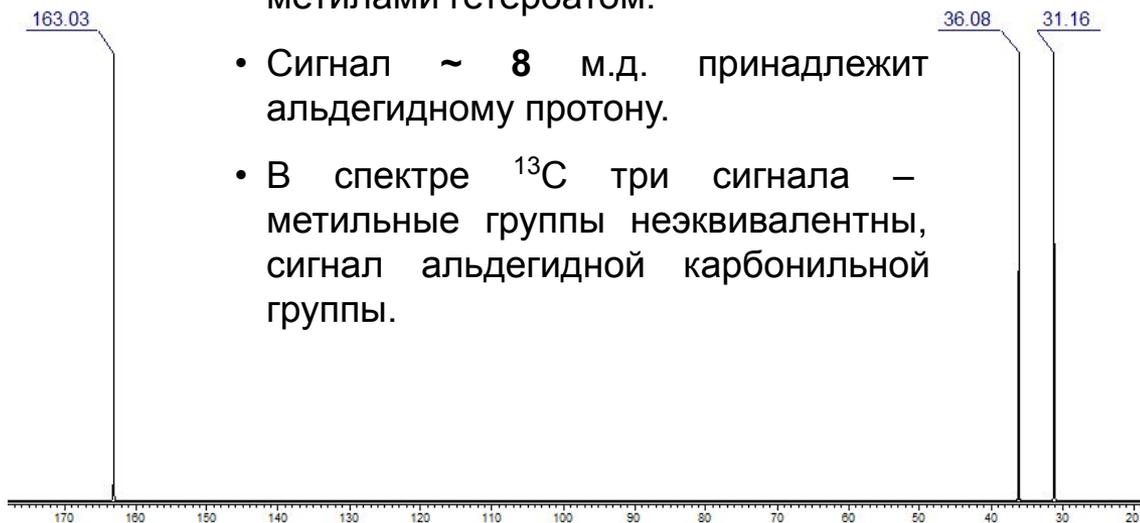
ЯМР спектроскопия



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

Решение:

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



Ответ:

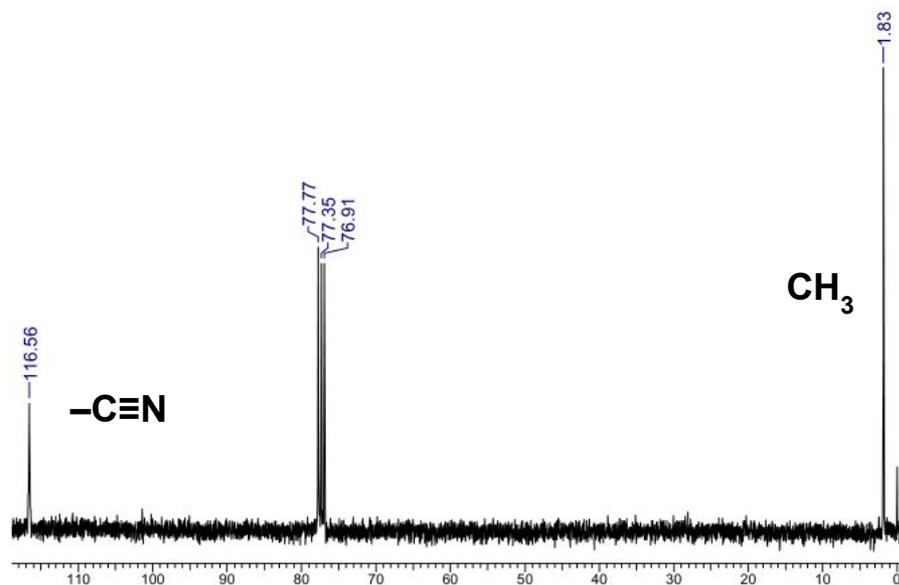
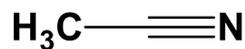
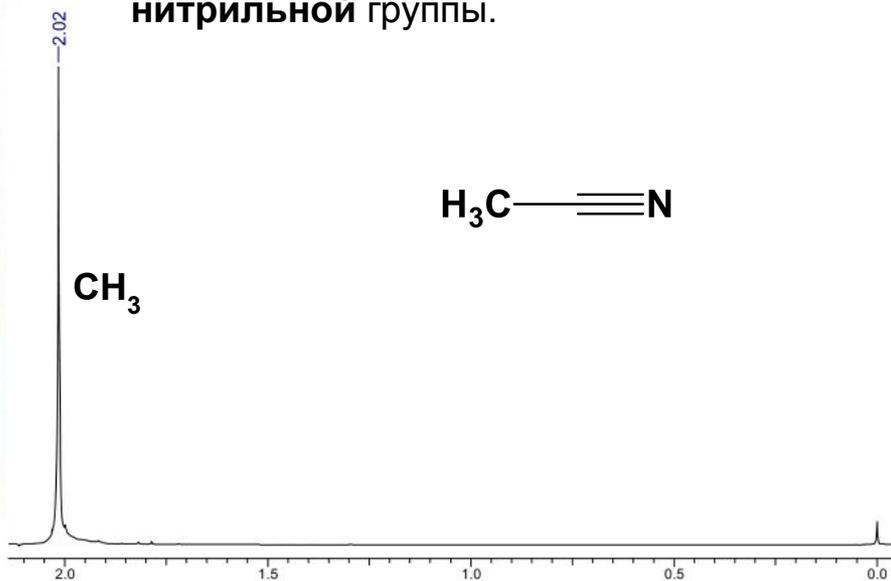
N, N-диметилформамид.

ЯМР спектроскопия

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

Решение:

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



Ответ:

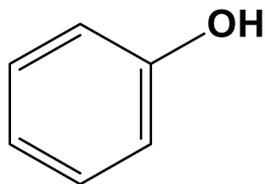
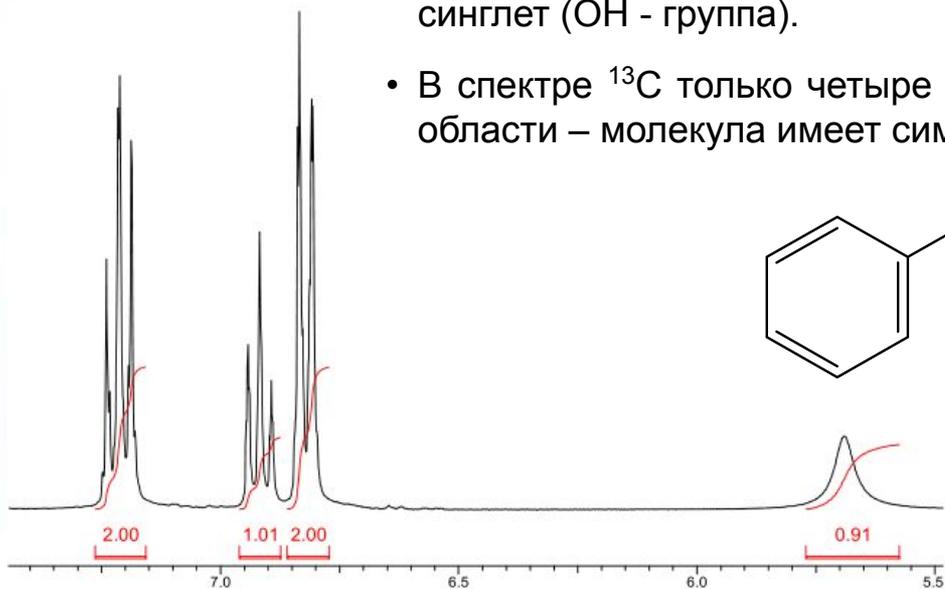
Ацетонитрил.

ЯМР спектроскопия

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

Решение:

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



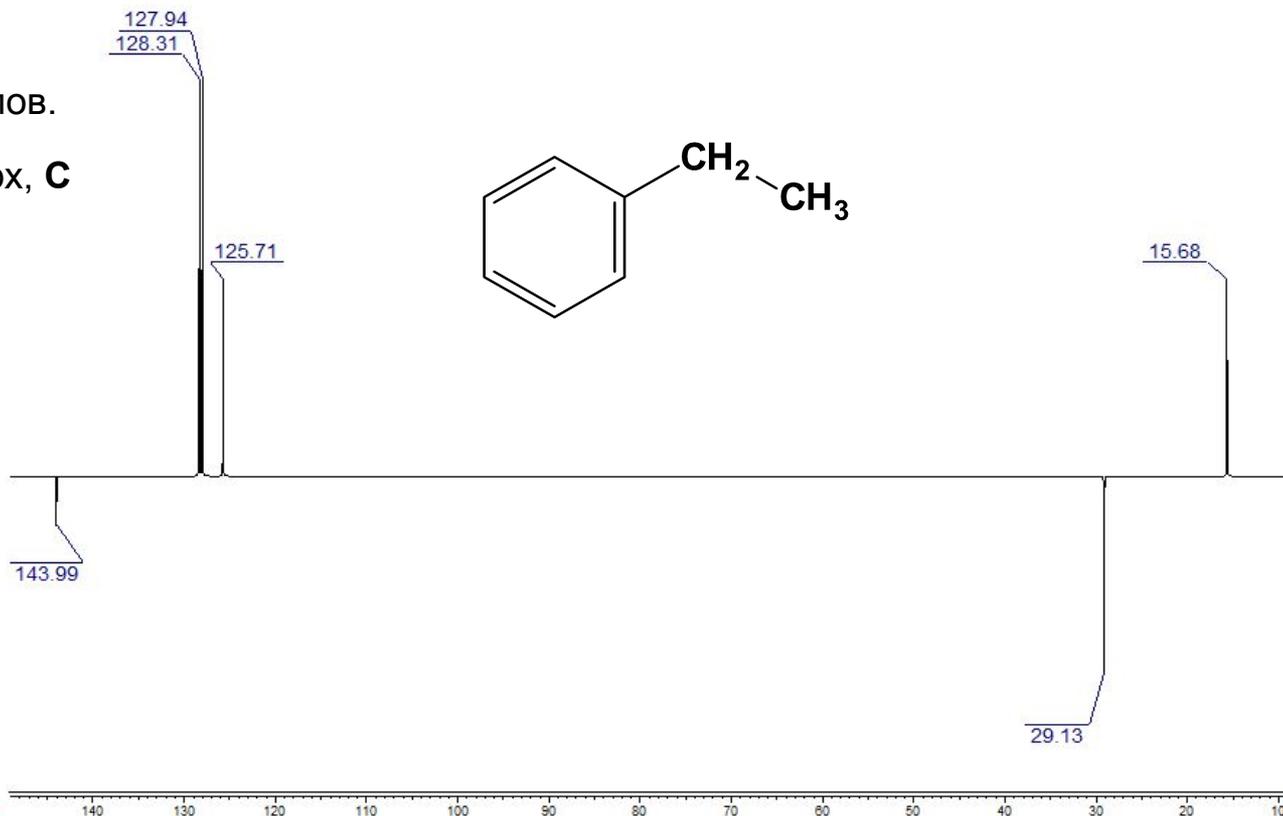
Ответ:
Фенол.

ЯМР спектроскопия

Задание: Приведены спектр ЯМР ^{13}C (АРТ) соединения C_8H_{10} . Интерпретировать спектры и предложить структуру?

Решение:

- В спектре ^{13}C шесть сигналов.
- CH_3 и CH направлены вверх, C и CH_2 – вниз.
- 4 сигнала **ароматические** (CH и C четвертичный) – монозамещенное фенильное кольцо, два – **алифатические** CH_3 и CH_2 .



Ответ:
Этилбензол.

Инструментальные методы анализа



Вопросы к лекции:

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

