

Инструментальные методы исследования органических веществ



Спектроскопические методы – ЯМР (часть 3)



ЯМР спектроскопия



Из спектров ЯМР получают три главных параметра, позволяющих определять строение молекулы:

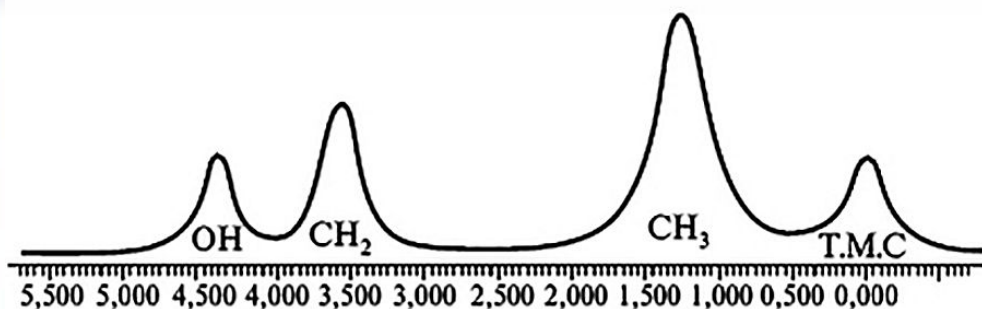
- химический сдвиг
- мультиплетность – КССВ
- интегральную интенсивность

Факторы, влияющие на величину химического сдвига

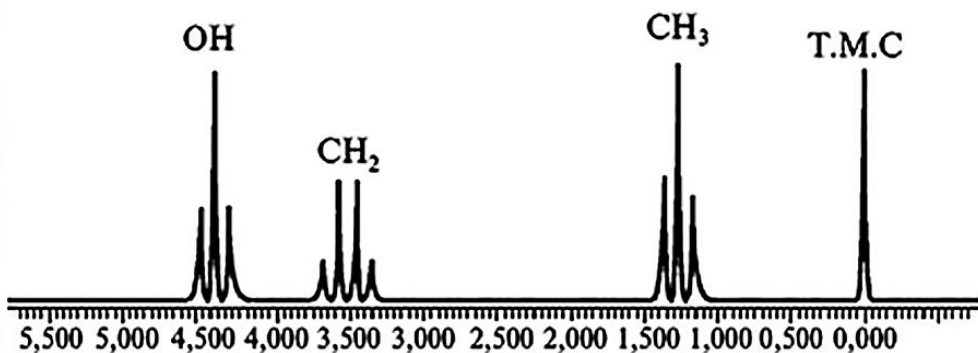
- Индуктивный эффект заместителей
- Анизотропный эффект

Измерение интегральных интенсивностей сигналов позволяет использовать спектроскопию ПМР для определения числа протонов, вызывающих данный сигнал и количественного определения состава смесей органических веществ.

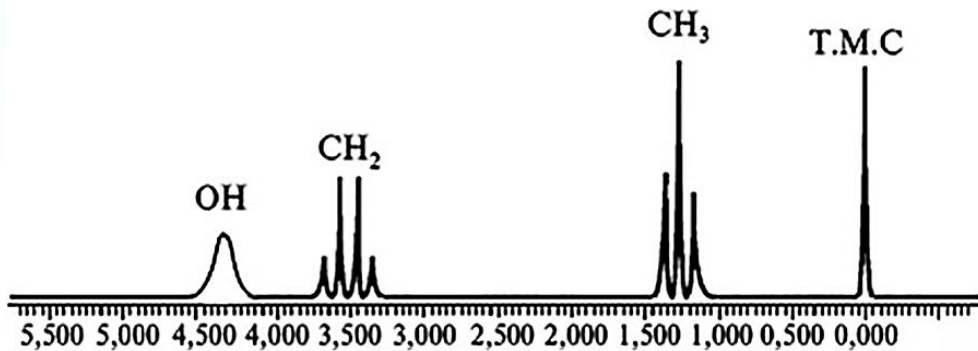
ЯМР спектроскопия



Спектр ЯМР низкого разрешения



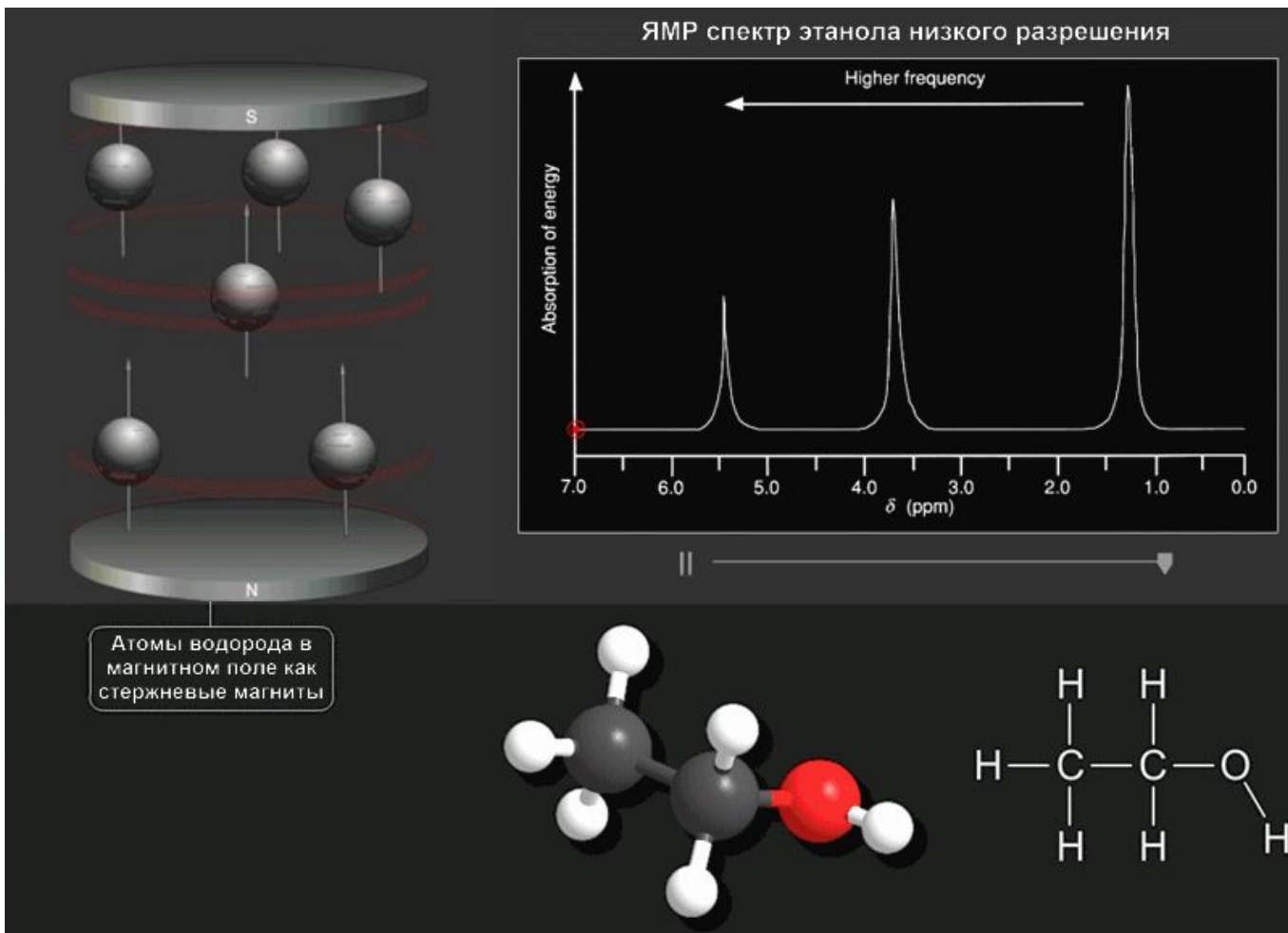
Спектр ЯМР высокого разрешения



Спектр ЯМР высокого разрешения
(реальный)

ЯМР спектроскопия

Химический сдвиг и КССВ

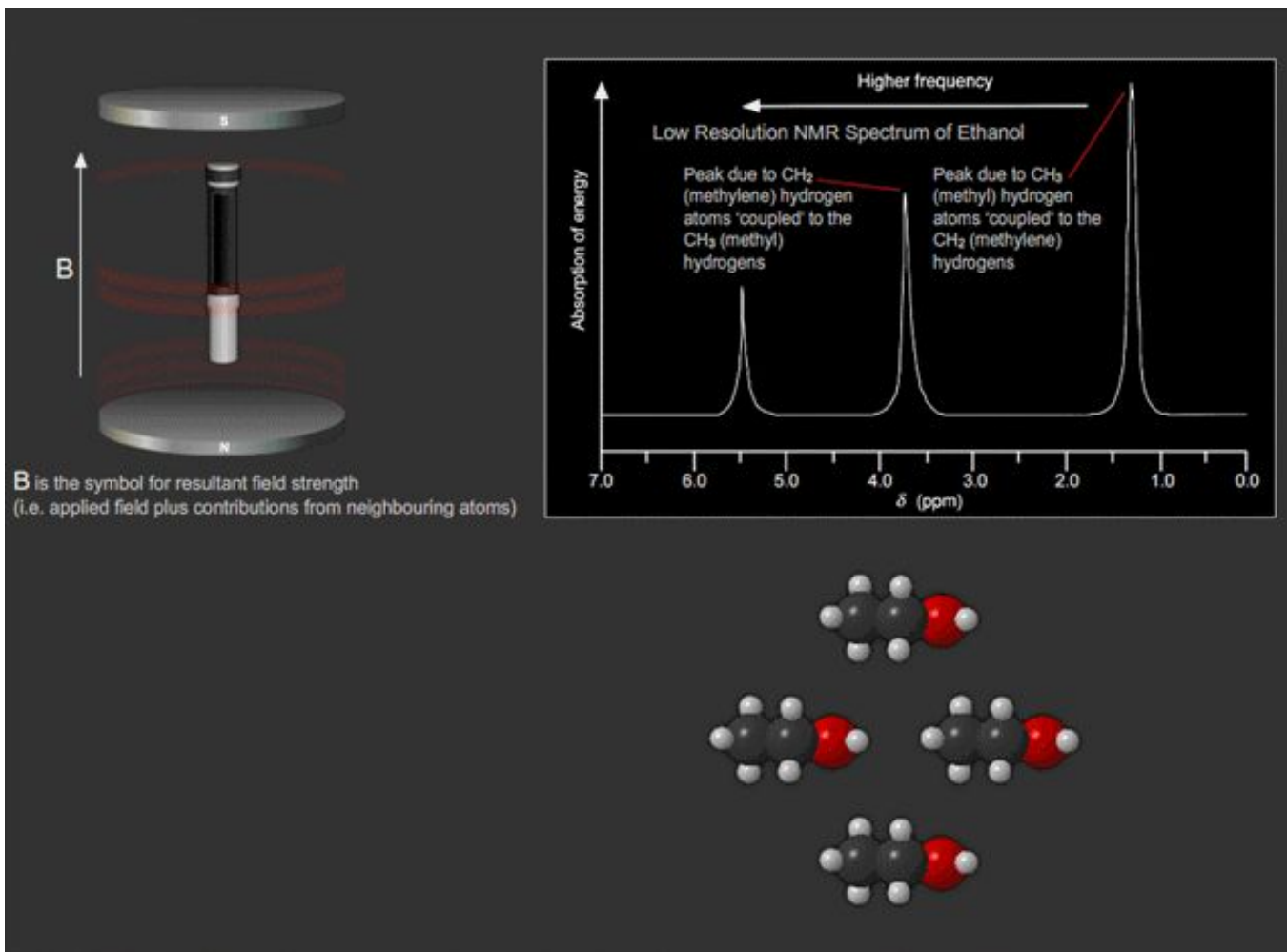


Локальная среда влияет на магнитное поле, которое испытывают протоны, то есть магнитное поле, испытываемое конкретным протоном в молекуле, изменяется полем соседних атомов.

Величина химических сдвигов, зависит от наличия в молекуле электроотрицательных атомов, например, таких как атом кислорода.

ЯМР спектроскопия

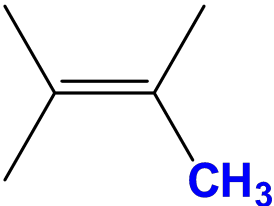
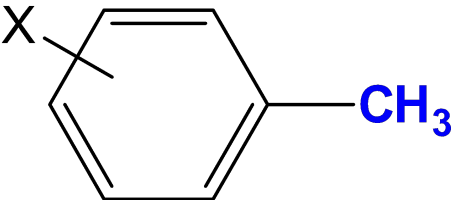
Химический сдвиг и КССВ



ЯМР спектроскопия

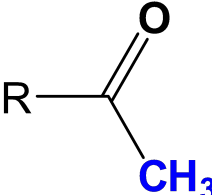
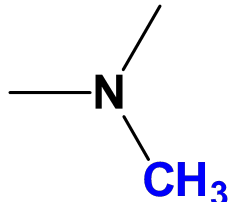
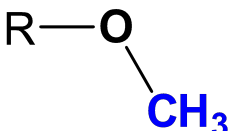
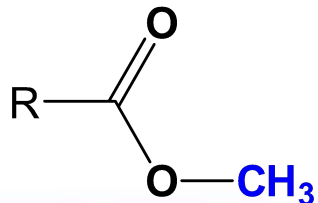


Химический сдвиг

Насыщенные группы	Химический сдвиг, δ м.д.
Алканы	0,8 – 1,6
	1,6 – 1,9
	2,2 – 2,5

ЯМР спектроскопия

Химический сдвиг

Насыщенные группы	Химический сдвиг, δ м.д.
	2,0 – 2,5
	2,2 – 2,6
	3,2 – 4,0
	3,6 – 4,1

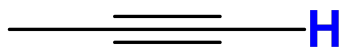
ЯМР спектроскопия



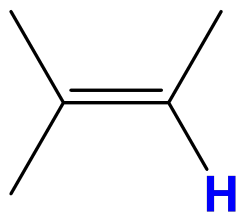
Химический сдвиг

Ненасыщенные группы

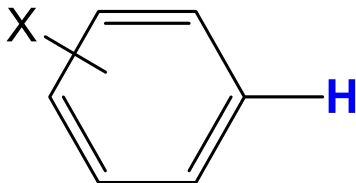
Химический сдвиг, δ м.д.



1,8 – 3,0



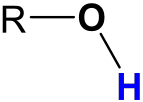
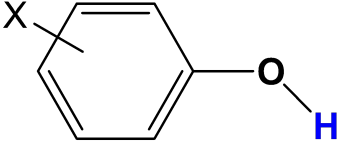
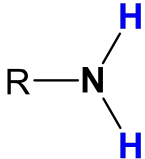
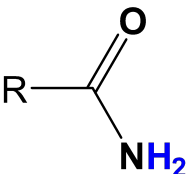
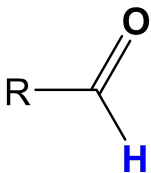
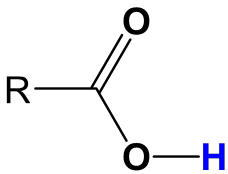
4,5 – 7,0



7,0 – 9,0

ЯМР спектроскопия

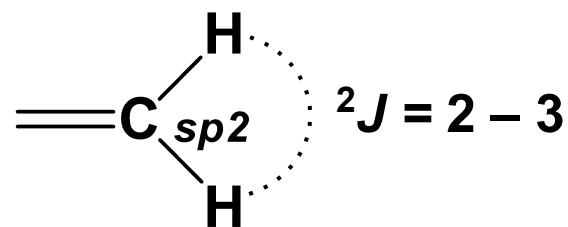
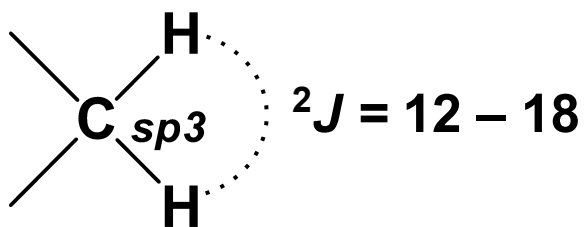
Химический сдвиг

Функциональные группы	Химический сдвиг, δ м.д.
	3,0 – 6,0
	6,0 – 8,0
	2,0 – 4,0
	7,0 – 8,0
	9,0 – 11,0
	10,0 – 13,0

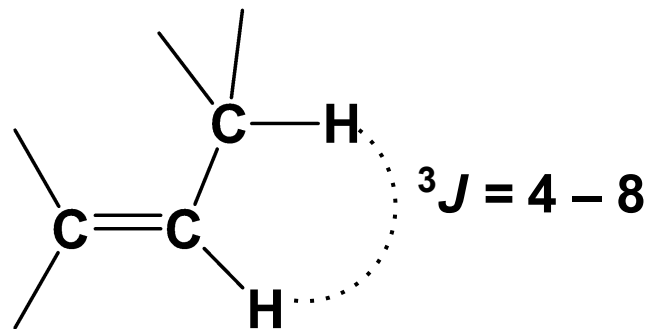
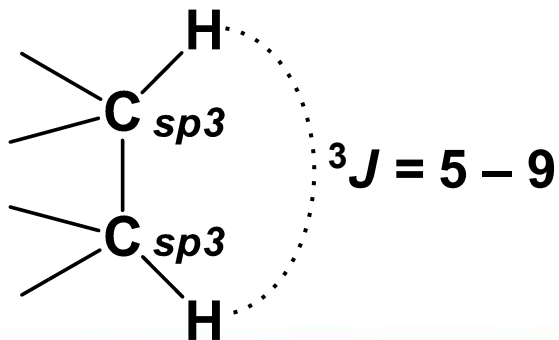


Некоторые константы спин-спинового взаимодействия

Геминальные КССВ, Гц



Вицинальные КССВ, Гц

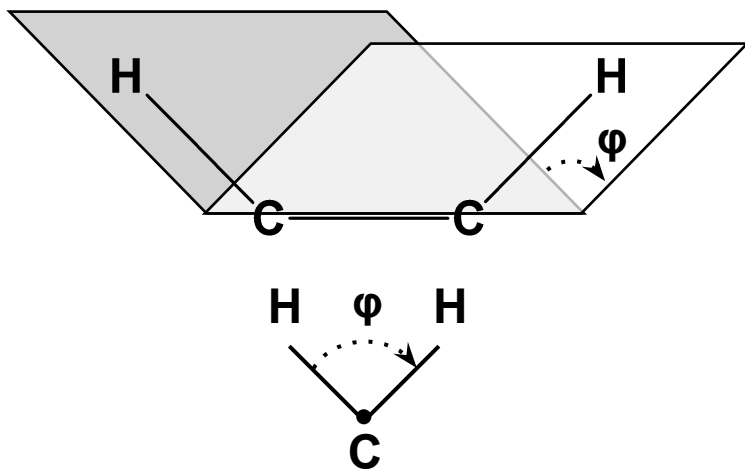




Некоторые константы спин-спинового взаимодействия

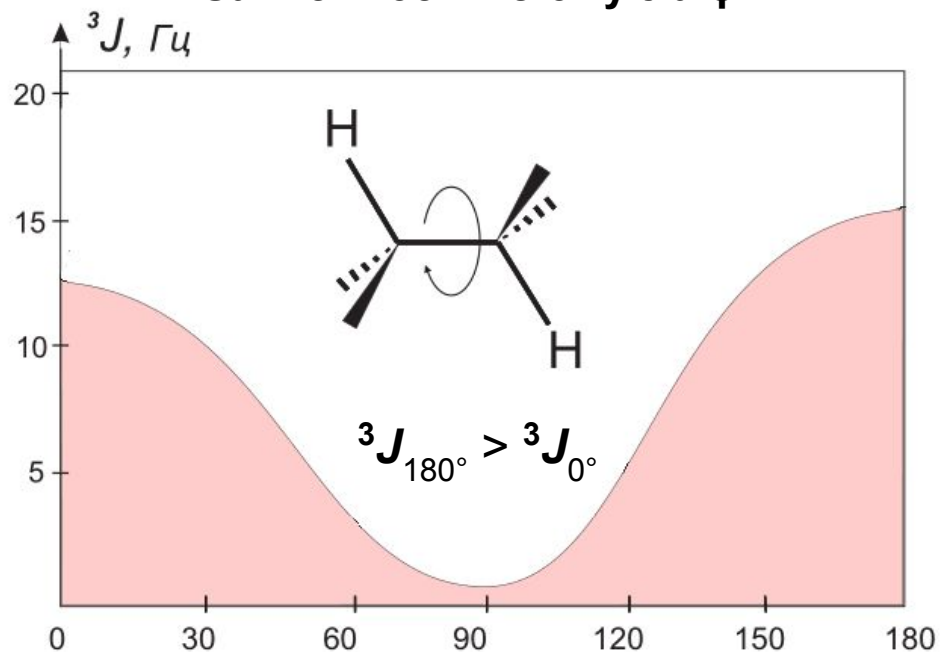
Вицинальные КССВ, Гц

Вицинальная константа 3J зависит от диэдрального (торсионного) угла φ .



Кривая Карплуса-Конроя

Зависимость 3J от угла φ



$$^3J = A + B \cdot \cos \varphi +$$

$$C \cdot \cos 2\varphi$$

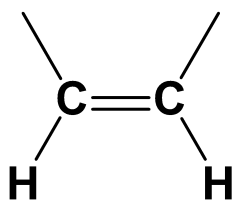
$$A = 4,22, B = -0,5 \text{ и } C = 4,5$$



Некоторые константы спин-спинового взаимодействия

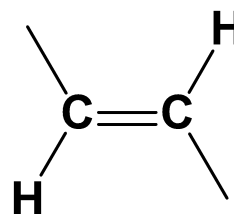
Вицинальные КССВ, Гц

Вицинальная константа 3J зависит от диэдрального угла φ .



$${}^3J_{\text{цис}} = 8 - 12$$

$$\varphi = 0^\circ$$



$${}^3J_{\text{транс}} = 10 - 18$$

$$\varphi = 180^\circ$$

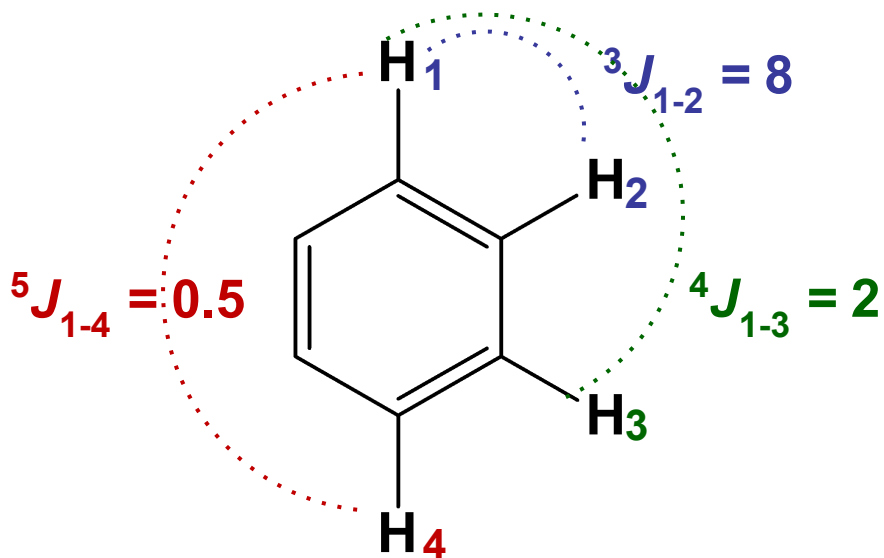
<

Электроотрицательные заместители понижают значения 3J



Некоторые константы спин-спинового взаимодействия

КССВ в ароматических системах, Гц



$${}^3J_{1-2} = 6 - 10$$

$${}^4J_{1-3} = 1 - 4$$

$${}^5J_{1-4} = 0 - 1.5$$

ЯМР спектроскопия

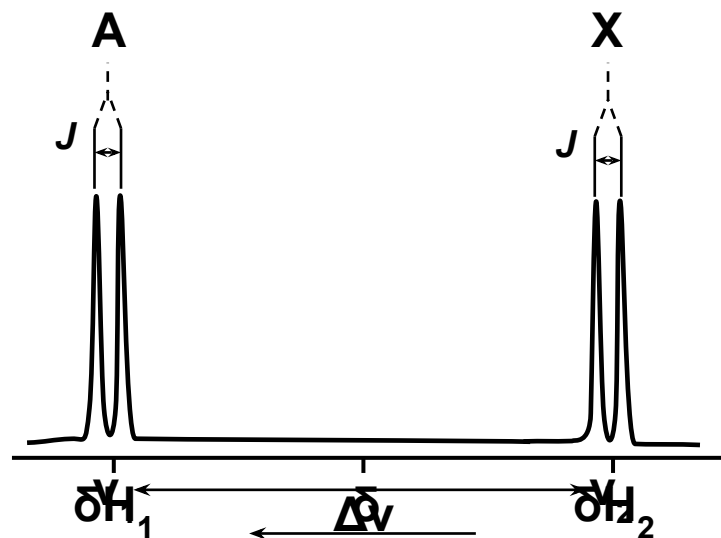
Спиновые системы

Спиновой системой называется система из **двух** или **более** взаимодействующих между собой **протонов**.

Молекула органического соединения может содержать **несколько спиновых систем**.

Ядра в системе обозначаются заглавными **буквами алфавита**, а число **эквивалентных** протонов – **цифрами** **внизу**.

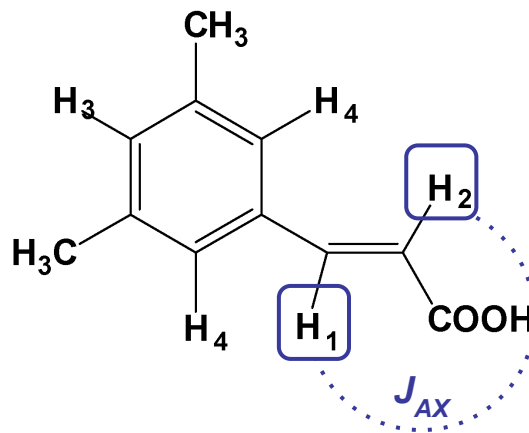
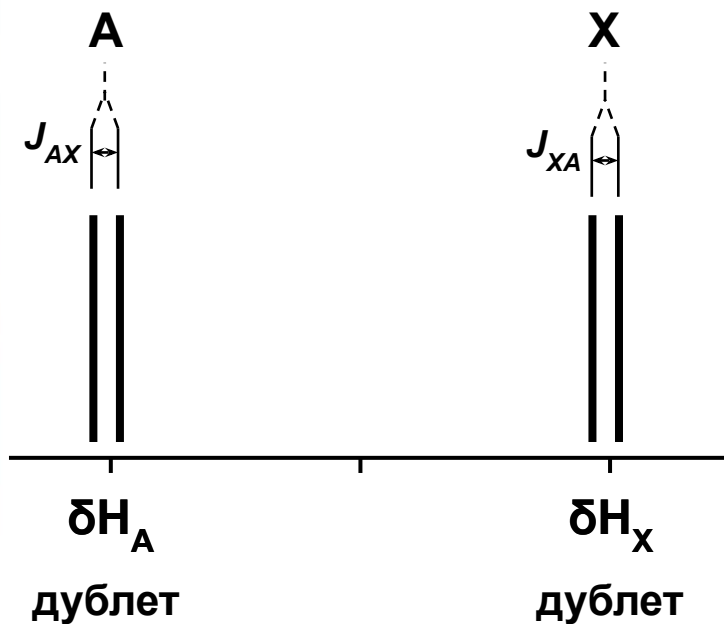
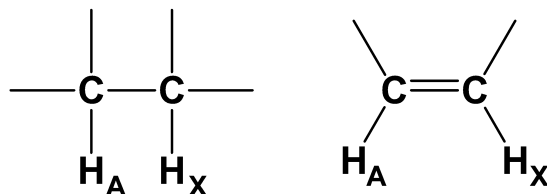
Если **разность химических сдвигов ($\Delta\nu$)** взаимодействующих протонов ($\delta H_1 - \delta H_2$), выраженная в герцах (ν_1 и ν_2), **в шесть и более раз превышает константу их спин-спинового взаимодействия (J)**, то такие протоны обозначаются **далеко отстоящими буквами алфавита (A_X , A_2X , AMX и т.д.)**



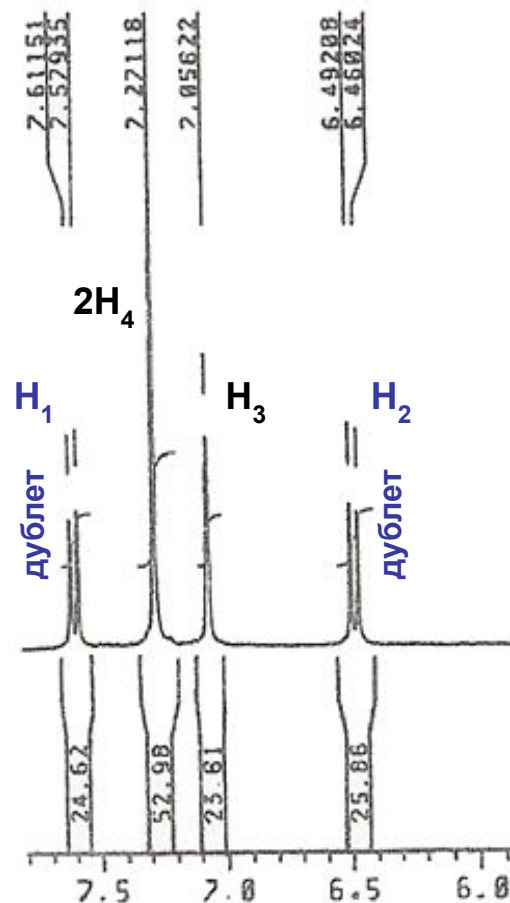
ЯМР спектроскопия

Классификация спиновых систем

Система AX



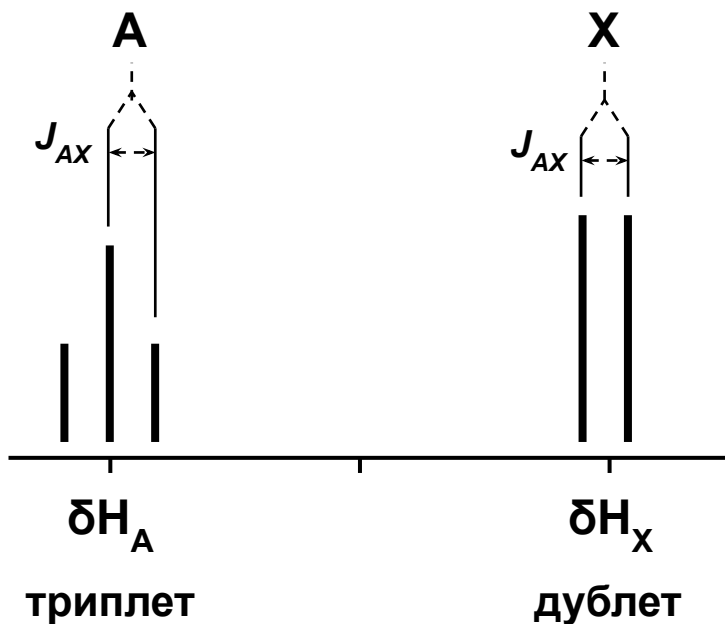
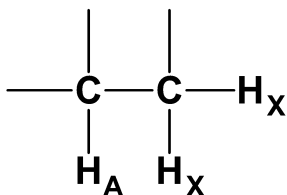
3-(3,5-диметилфенил)
акриловая кислота



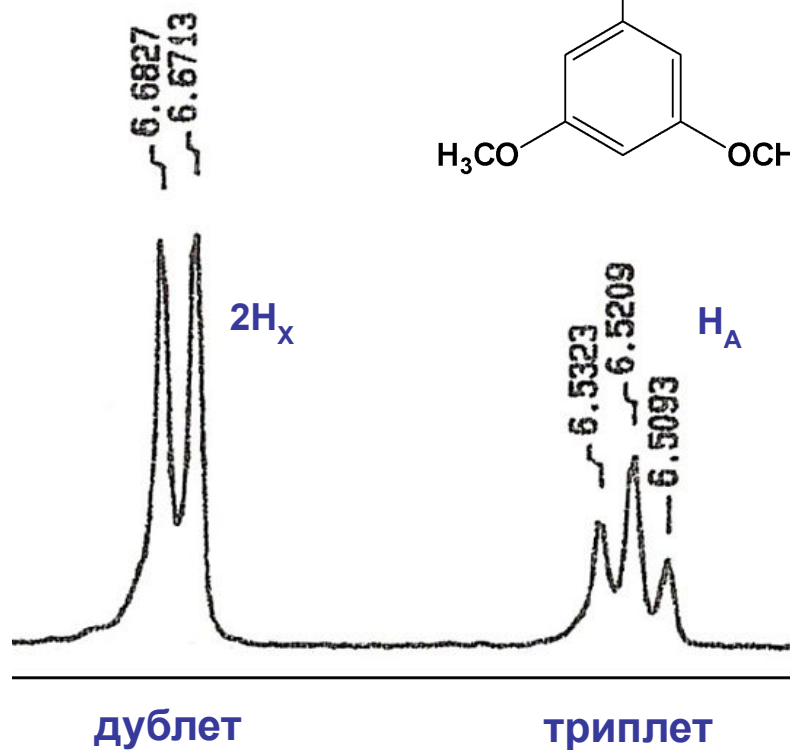
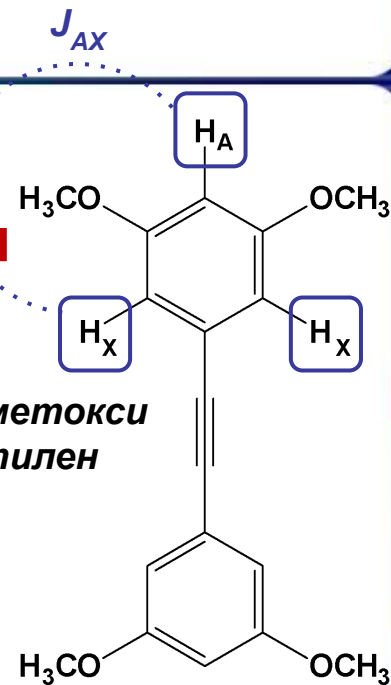
ЯМР спектроскопия

Классификация спиновых систем

Система AX_2

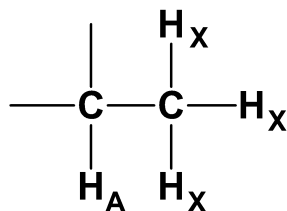
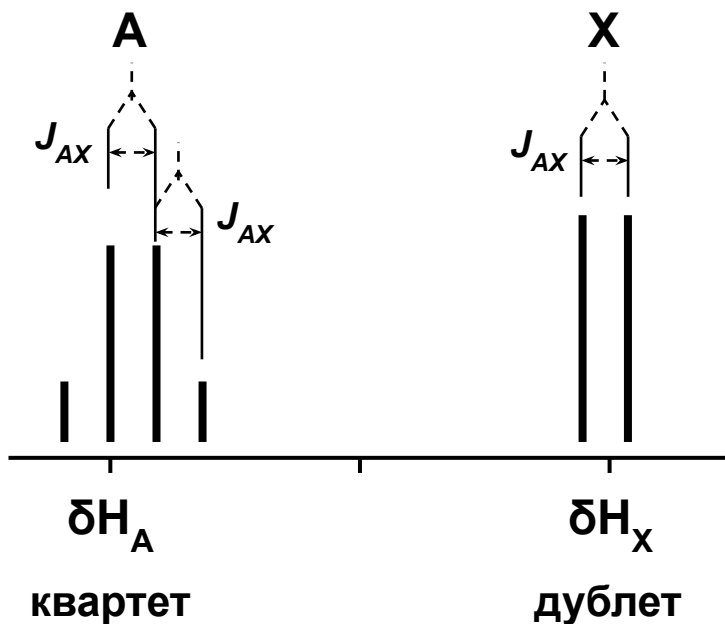


1,2-бис(3,5-диметокси фенил)ацетилен

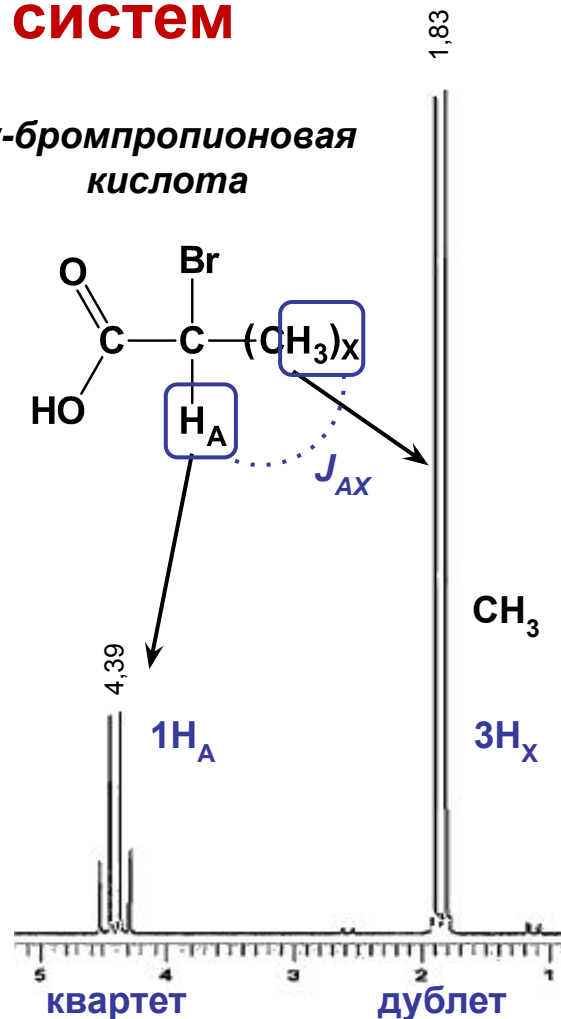


Классификация спиновых систем

Система AX_3

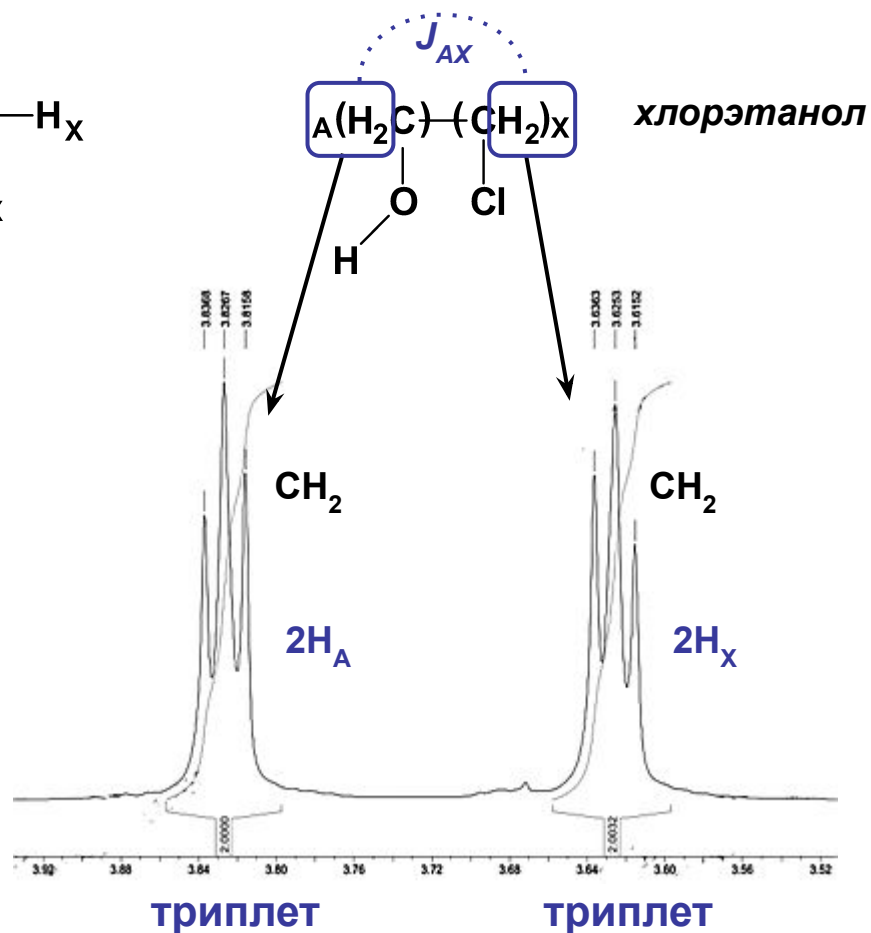
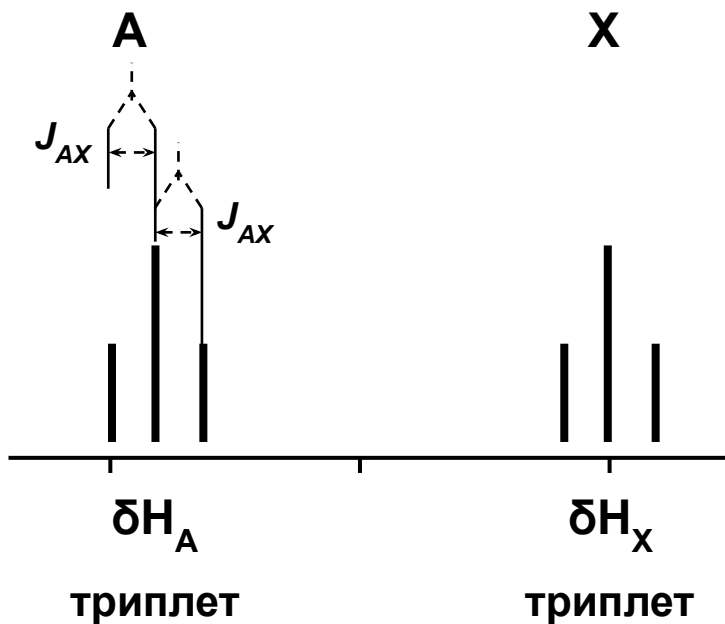
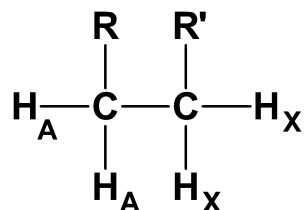


α -бромпропионовая кислота



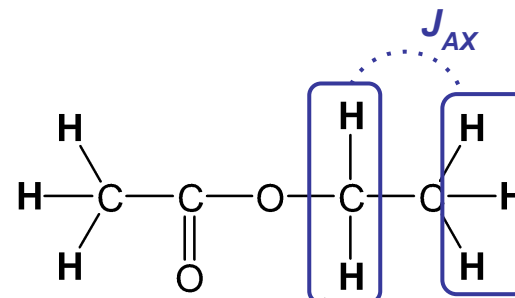
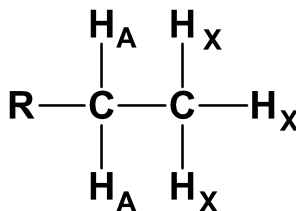
Классификация спиновых систем

Система A_2X_2

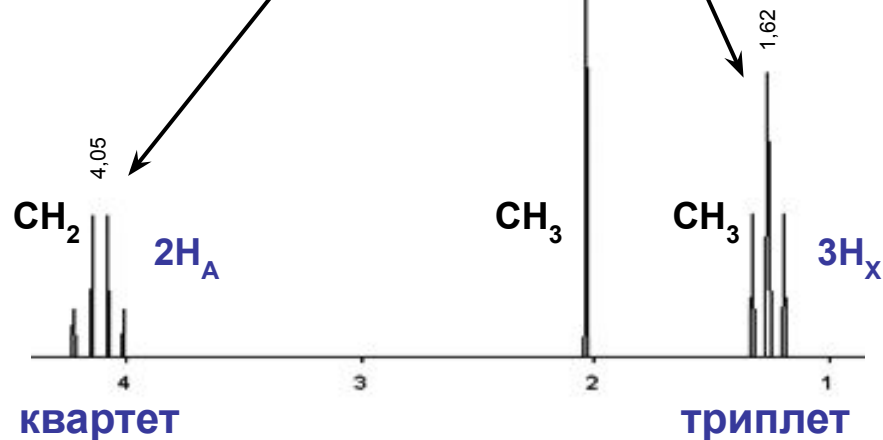
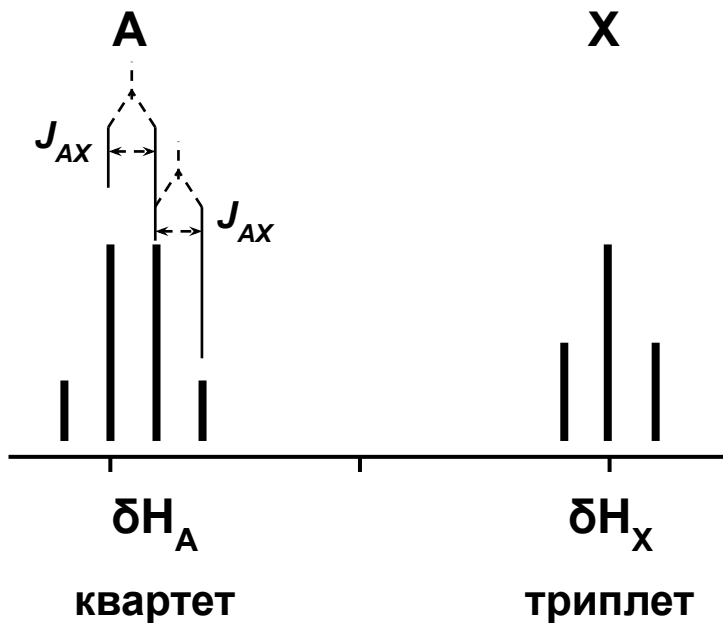


Классификация спиновых систем

Система A_2X_3

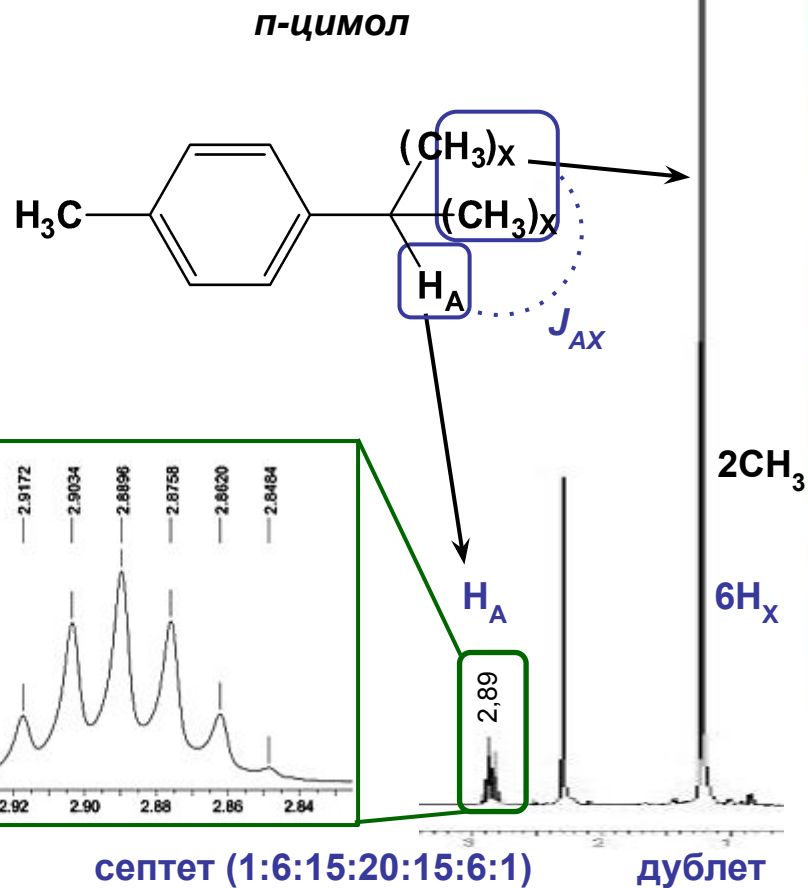
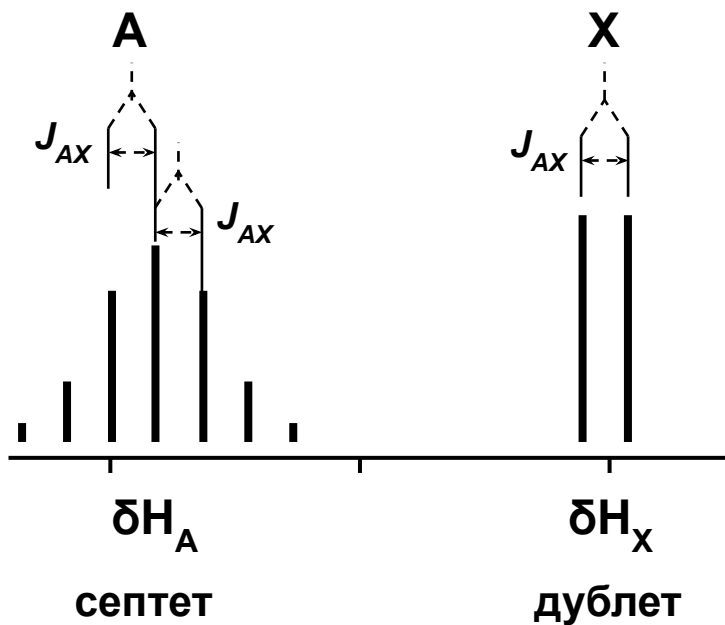
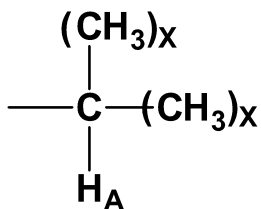


этилацетат



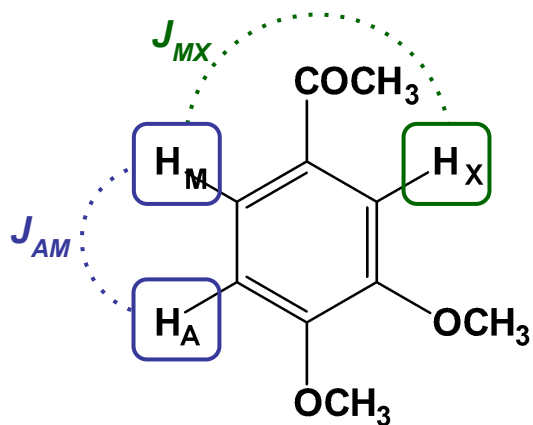
Классификация спиновых систем

Система $A\text{X}_6$



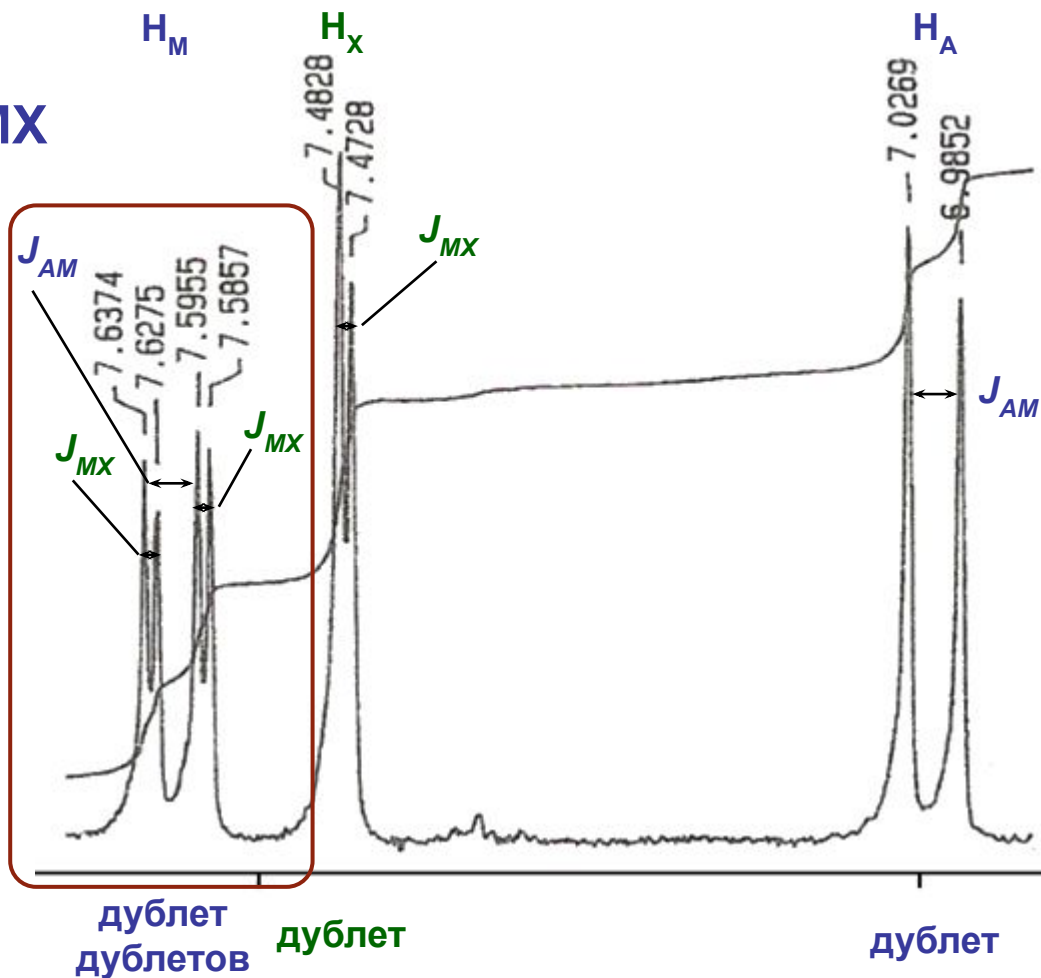
Классификация спиновых систем

Трехспиновая система AMX



$$M_M = M_{AM} * M_{MX} = (N_A + 1) * (N_X + 1) = (1 + 1) * (1 + 1) = 4$$

дублет дублетов

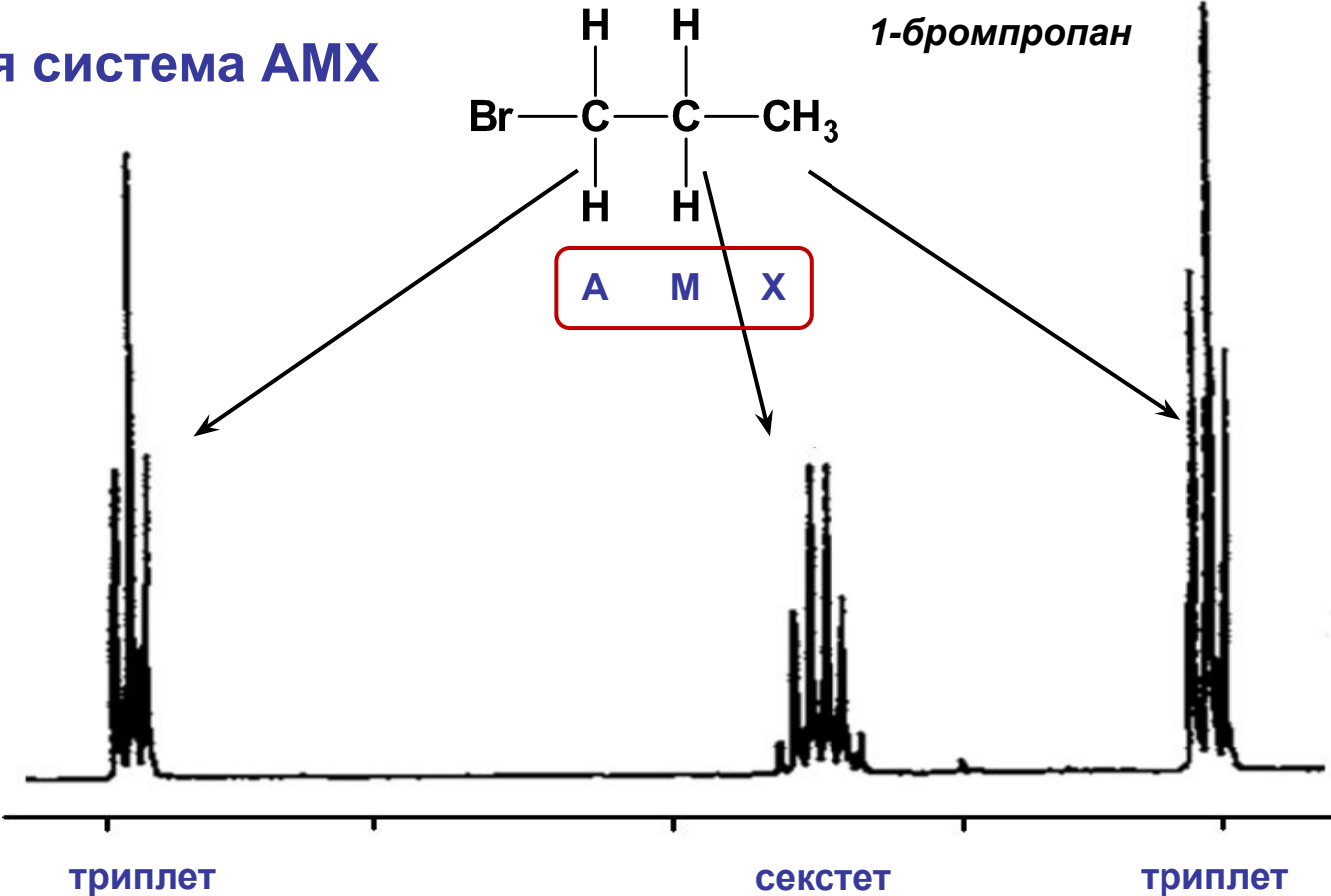
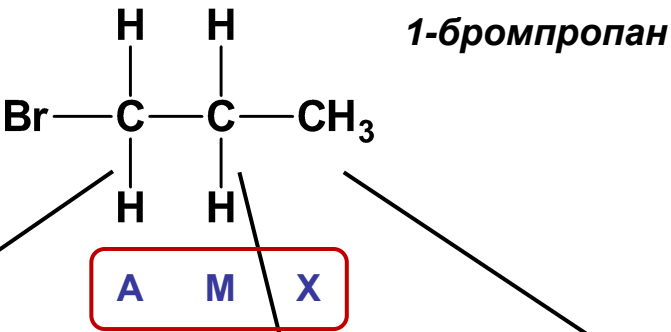


ЯМР спектроскопия



Классификация спиновых систем

Трехспиновая система АМХ

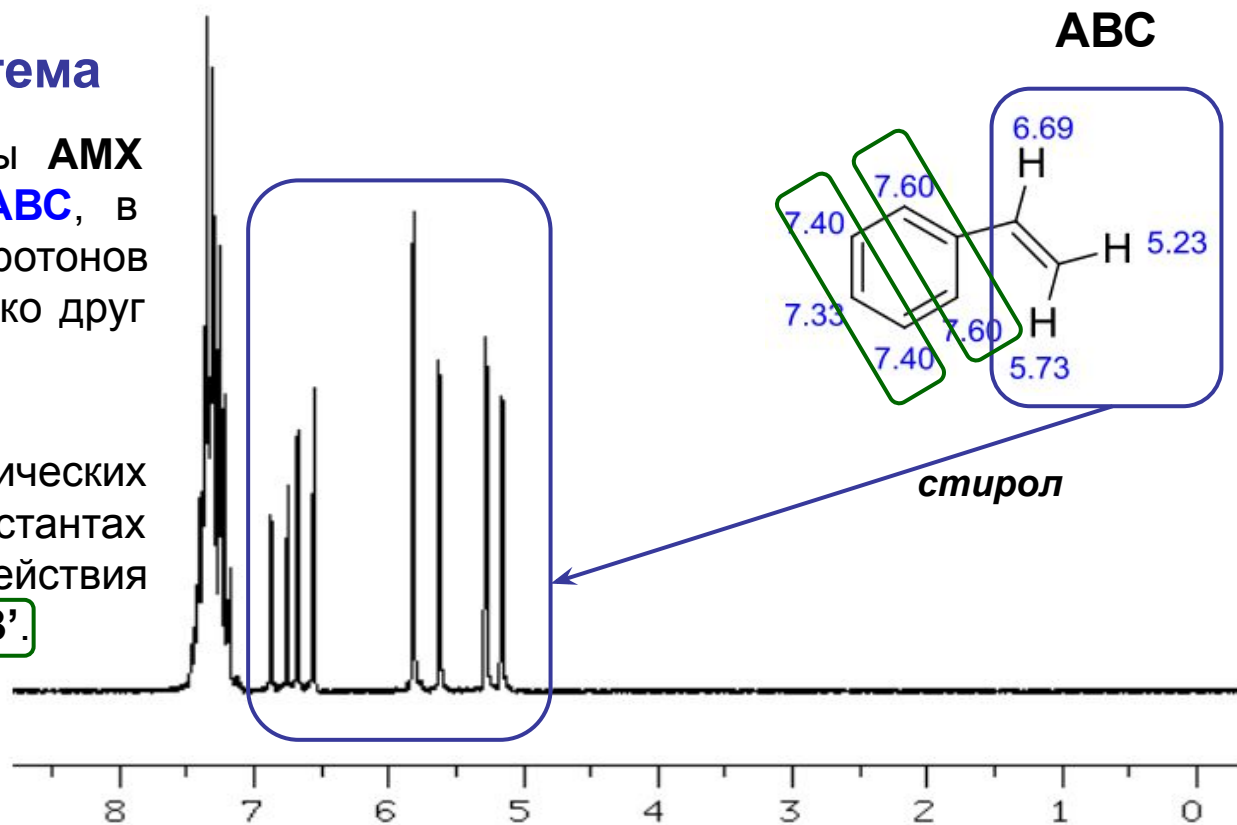


Классификация спиновых систем

Трехспиновая система

Частным случаем системы **AMX** можно назвать систему **ABC**, в которой сдвиги протонов находятся достаточно близко друг к другу.

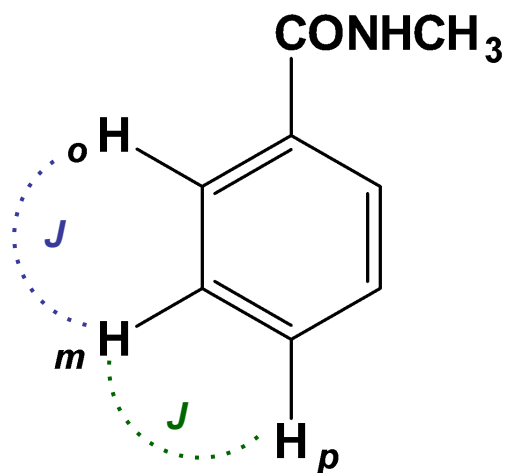
При **одинаковых** химических сдвигах и **различных** константах спин-спинового взаимодействия систему обозначают **AA'BB'**.



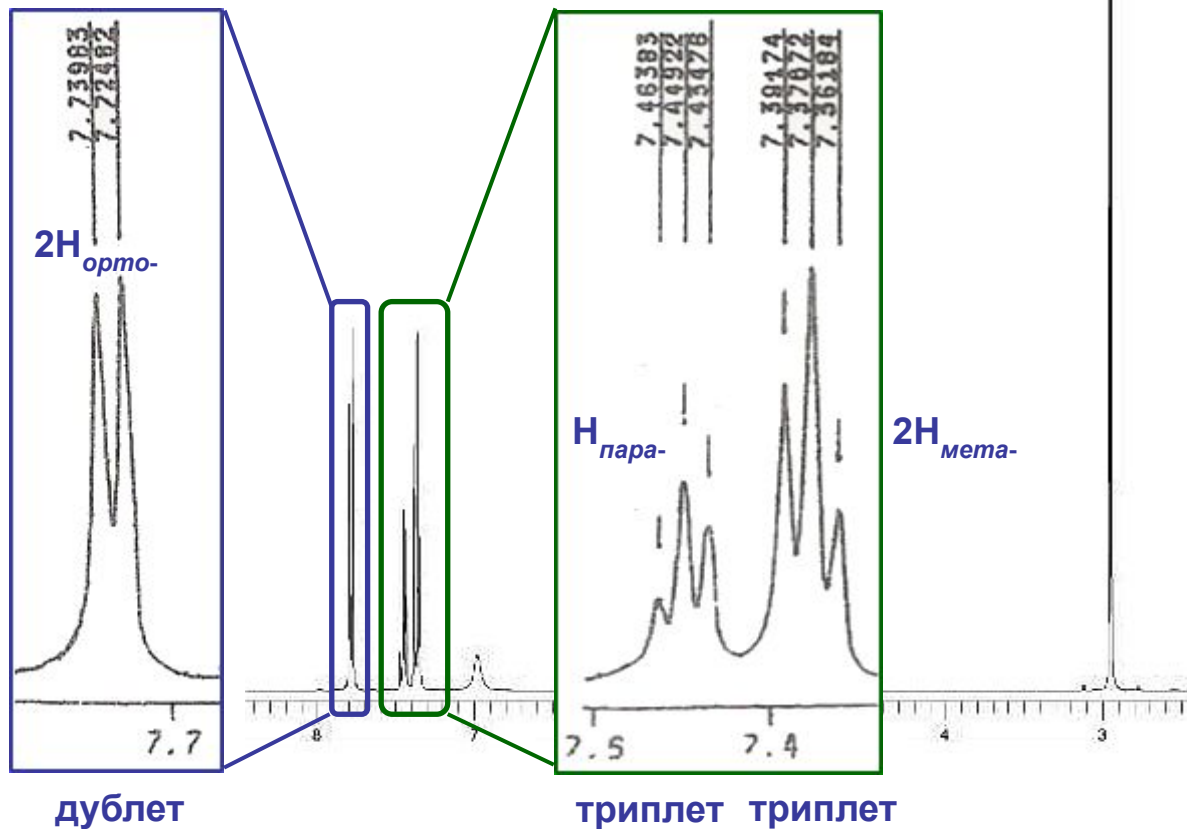
ЯМР спектроскопия

Классификация спиновых систем

Фенильное кольцо C_6H_5 – в спектрах ПМР



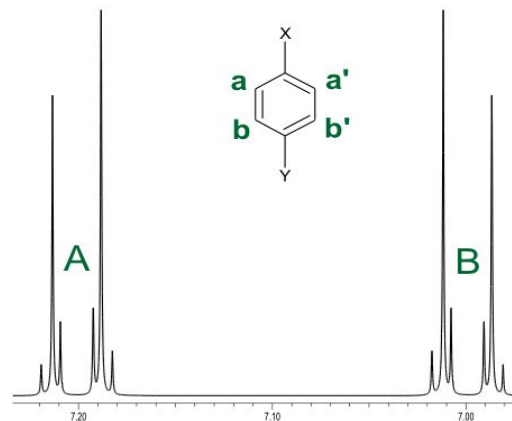
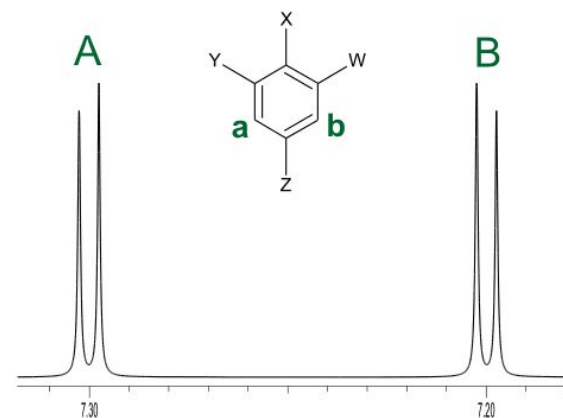
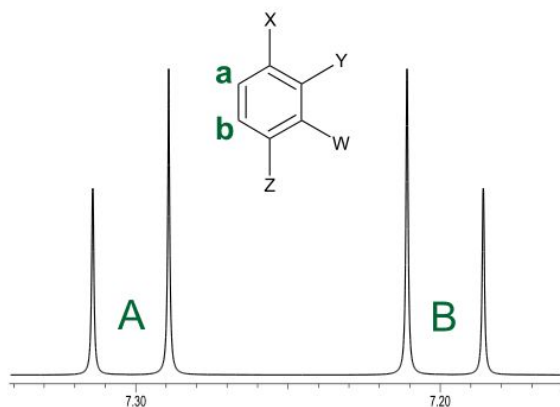
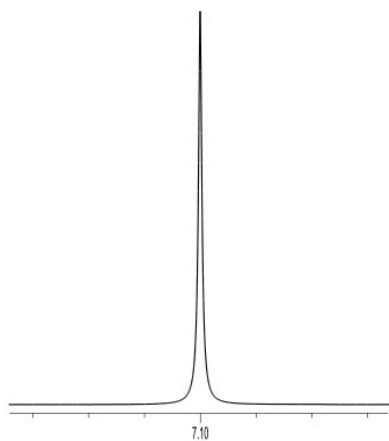
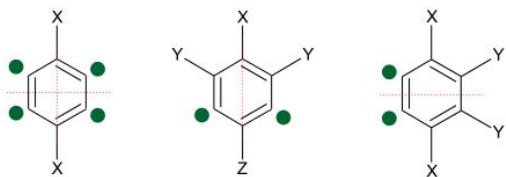
N-метилбензамид



ЯМР спектроскопия

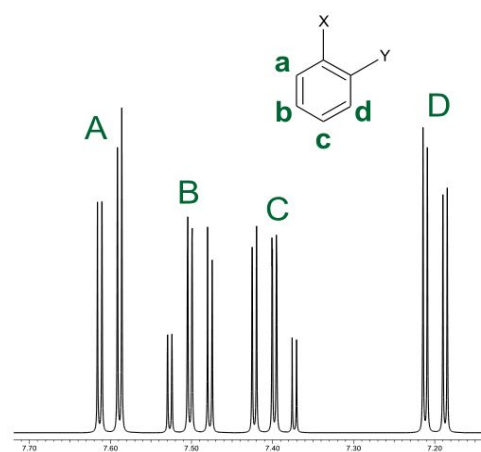
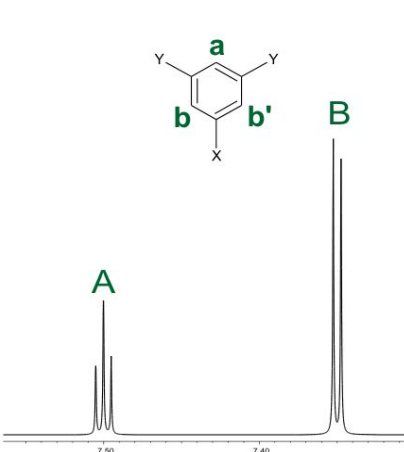
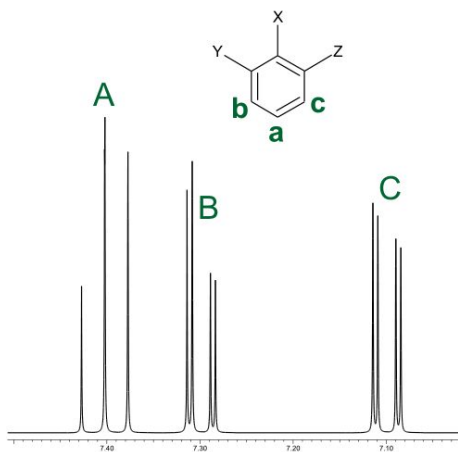
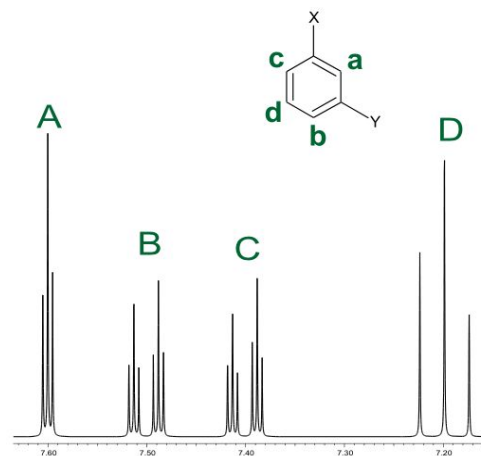
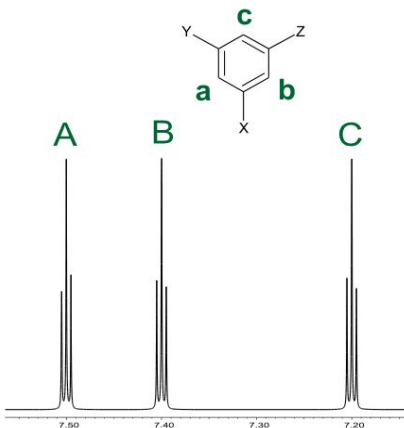
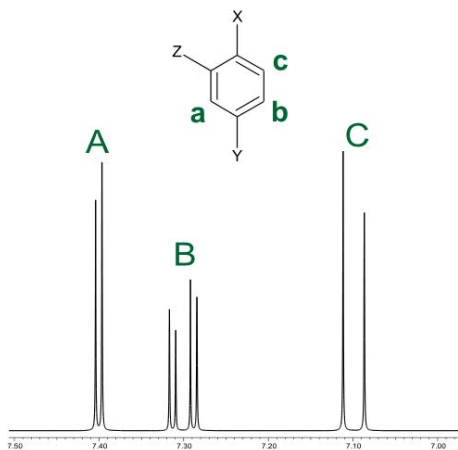
Классификация спиновых систем

Фенильное кольцо C_6H_5 – в спектрах ПМР



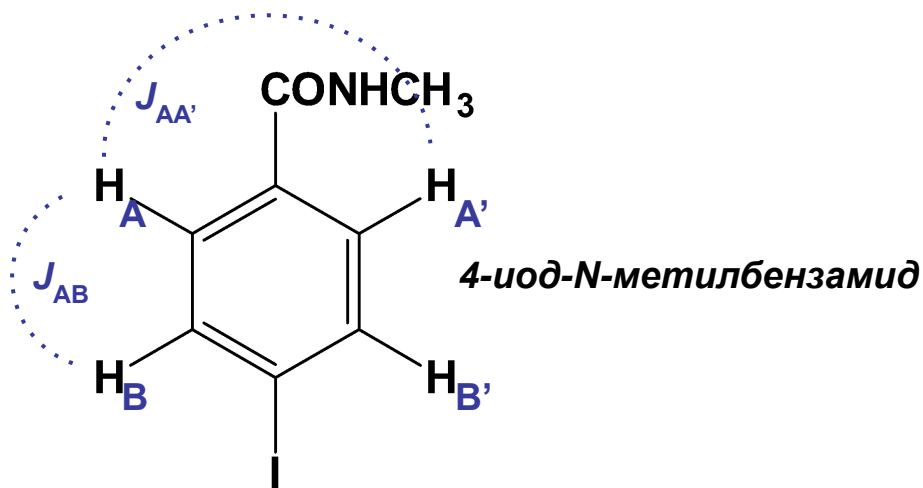
Классификация спиновых систем

Фенильное кольцо C_6H_5 – в спектрах ПМР



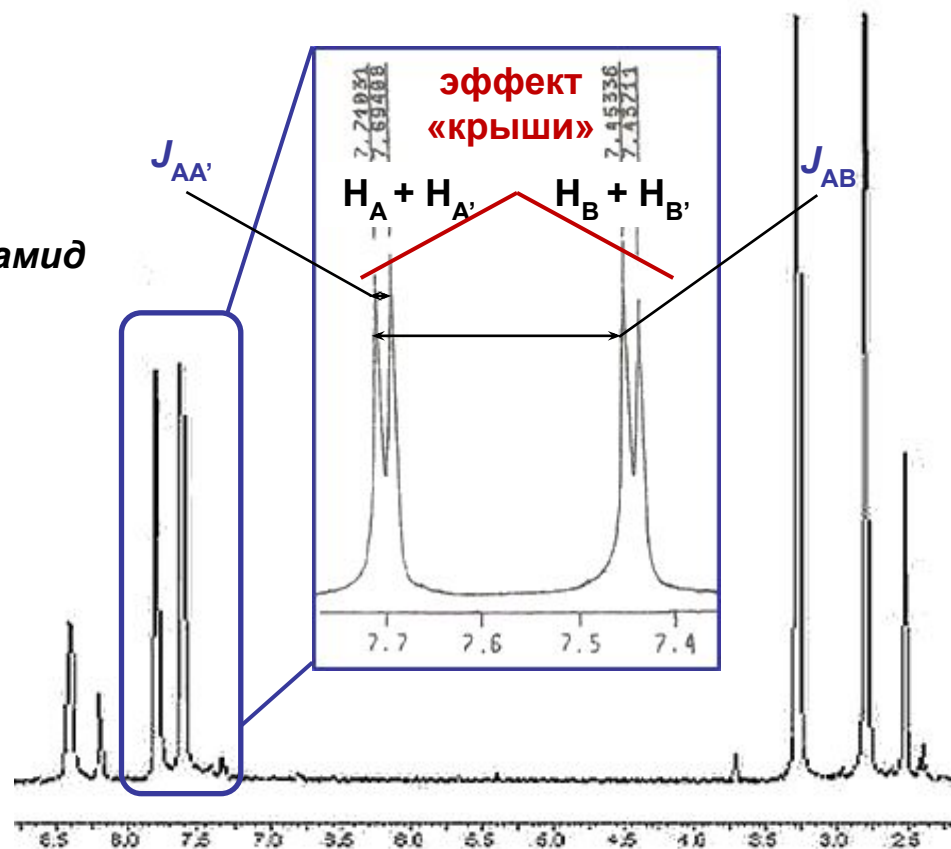
Классификация спиновых систем

Паразамещенная бензольная система в спектрах ПМР



Спиновая система $AA'BB'$

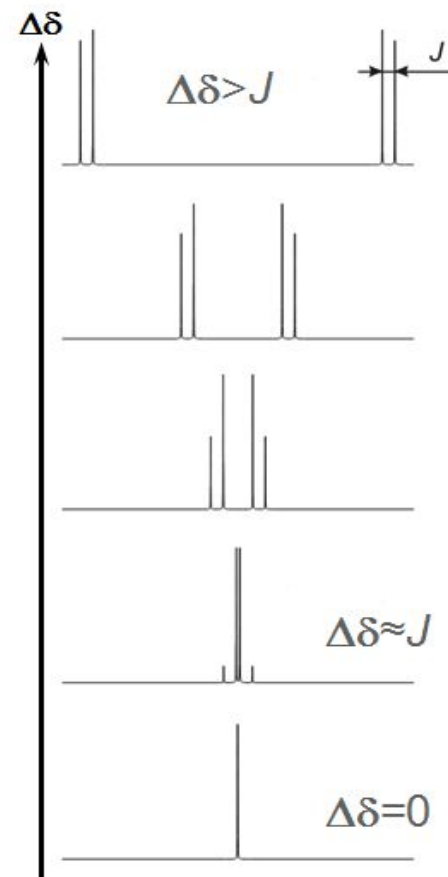
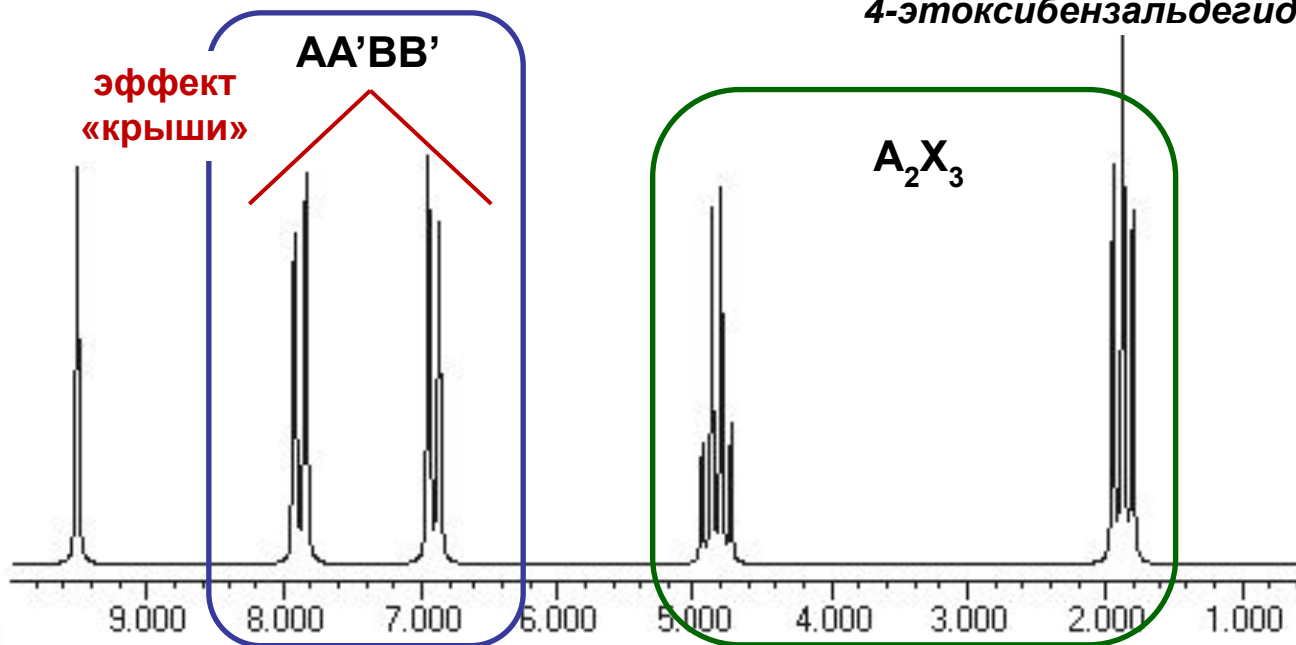
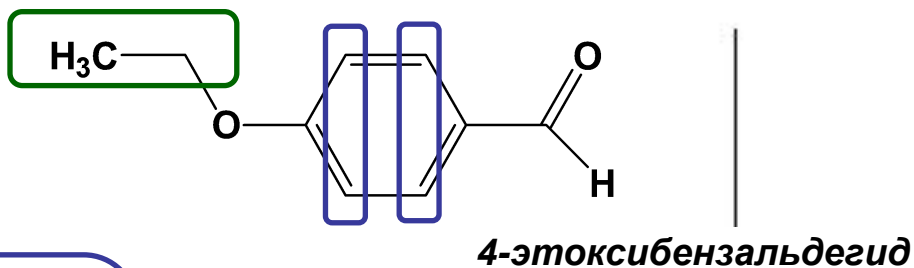
Эффект крыши - изменение относительной интенсивности линий в мультиплете из-за взаимного влияния энергетических состояний взаимодействующих ядер.



ЯМР спектроскопия

Классификация спиновых систем

Эффект крыши





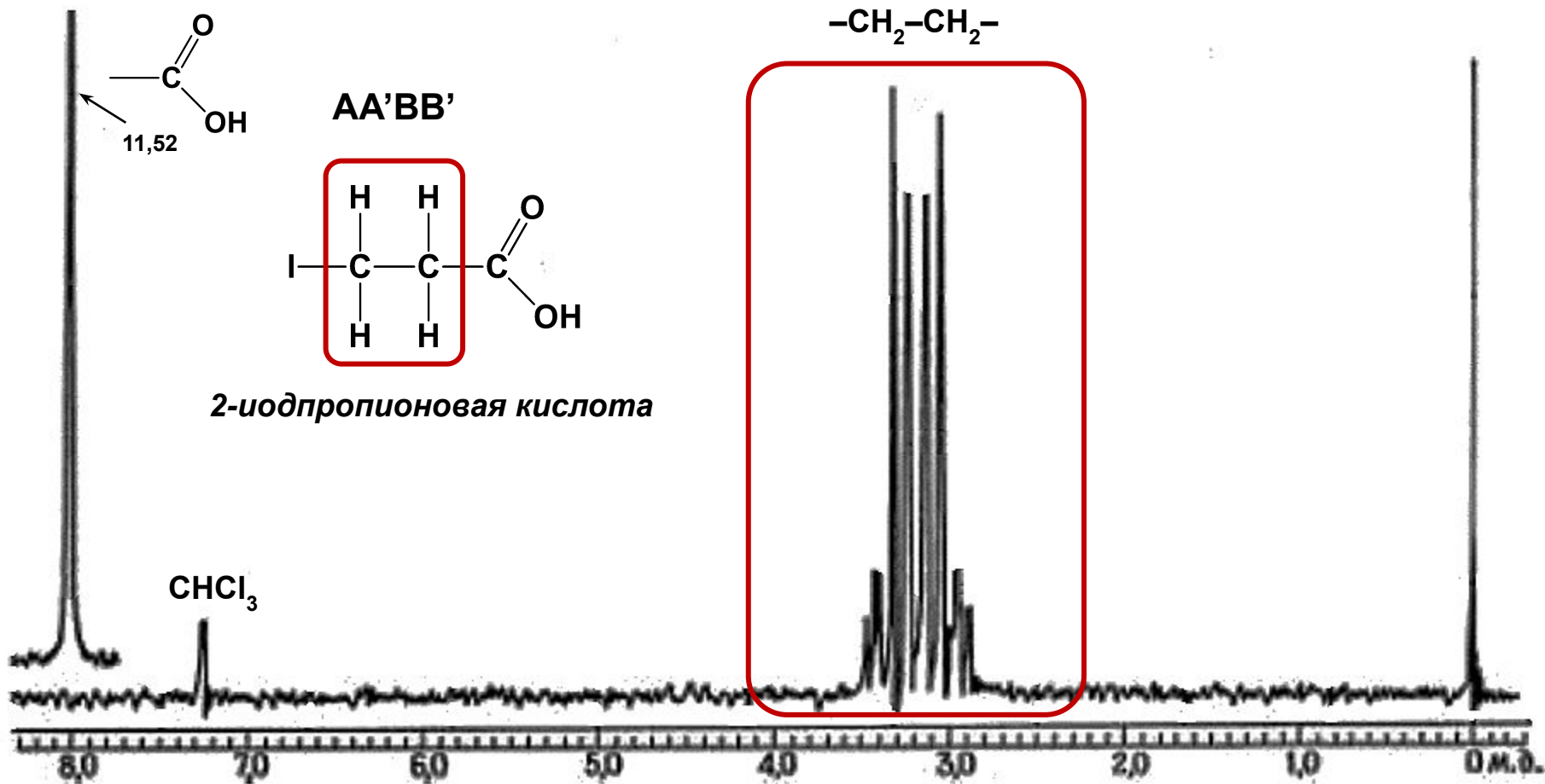
Классификация спиновых систем

Система классификации спиновых систем позволяет **предсказывать** максимальное число линий, которое может обнаружиться в спектрах данной группы протонов.

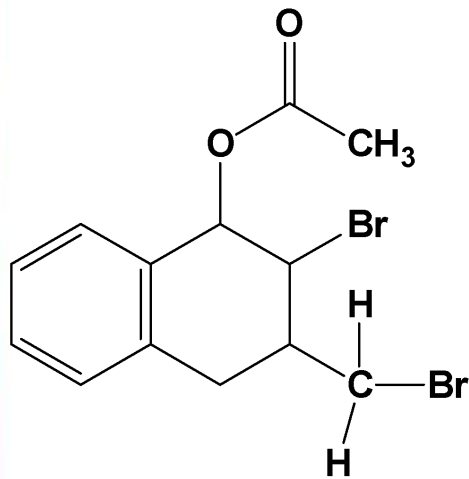
Если спектр состоит из мультиплетов, в которых число компонентов и соотношение их интенсивностей **соответствуют** правилам спин-спинового взаимодействия, т.е., для которых $(\delta H_A - \delta H_B) / J_{AB} > 6$, то они называются **спектрами первого порядка**.

В спектрах систем с меньшим соотношением $(\delta H_A - \delta H_B) / J_{AB}$ происходит сильное **изменение** в соотношении интенсивностей компонентов мультиплета, и иногда появляются **дополнительные** сигналы.

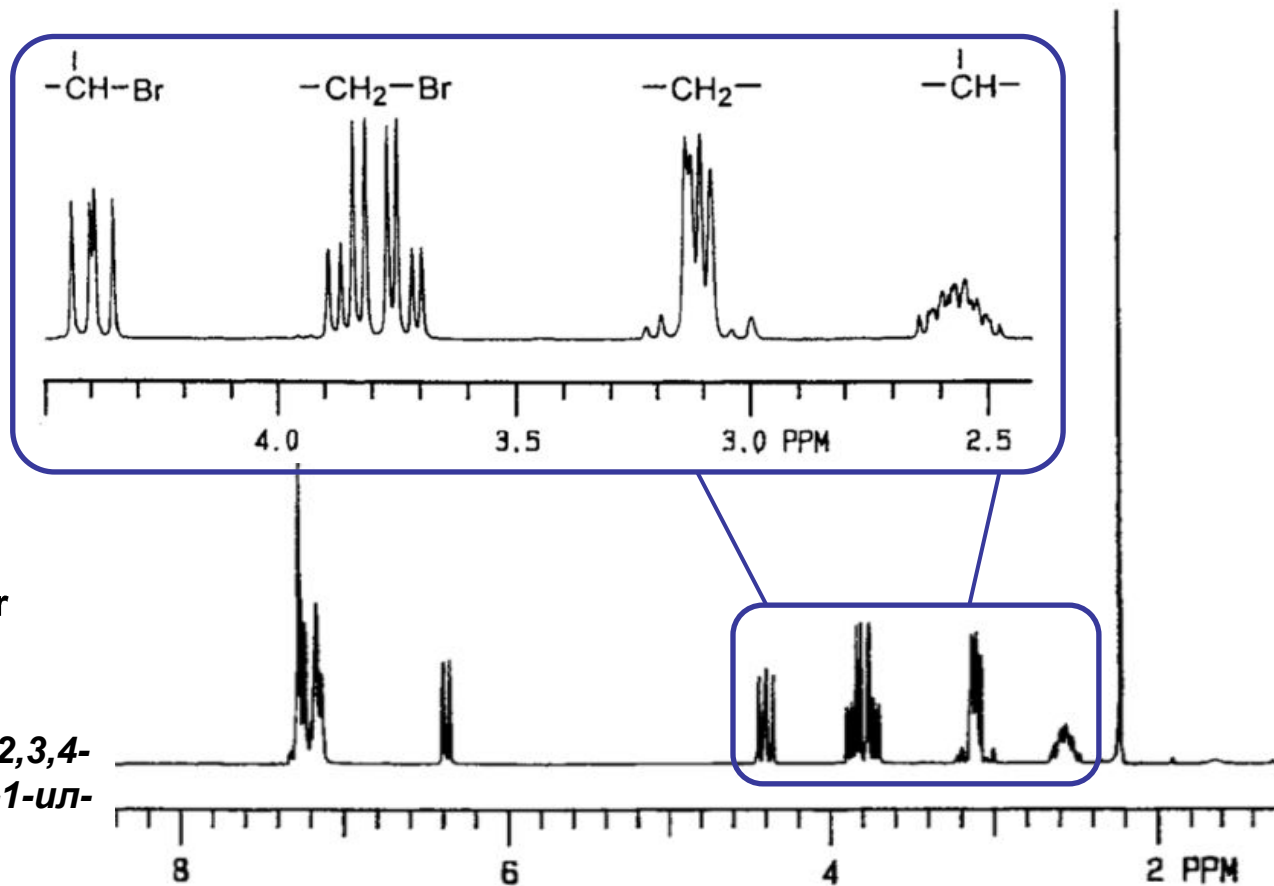
ЯМР спектроскопия



Классификация спиновых систем



2-бром-3-бромметил-1,2,3,4-тетрагидронафтален-1-ил-ацетат





Наиболее **просто** поддаются расшифровке спектры **первого** порядка:

- число групп **неэквивалентных** протонов определяется из **числа сигналов**;
- число **взаимодействующих** ядер определяется по мультиплетности сигналов;
- **константы спин-спинового взаимодействия** определяется по расстоянию между компонентами мультиплетов;
- **относительное число** каждого типа протонов определяется по **интегральной интенсивности** сигналов.



Мультиплетность как функция спиновой системы

Спиновая система	Число линий		
	Всего	A	B или X
A_3	1	1	-
A_4	1	1	-
A_2X_2	6	3	3
A_2B_2	14	7	7
$AA'XX'$	20	10	10
$AA'BB'$	24	12	12

Интерпретация сложных спектров

Превращение сложного спектра в спектр **первого** порядка может быть достигнуто **увеличением** соотношения $(\delta H_A - \delta H_B)/J_{AB}$.

Для увеличения соотношения $(\delta H_A - \delta H_B)/J_{AB}$ в некоторых случаях применяются парамагнитные сдвигающие реагенты (ПСР – чаще всего это внутрикомплексные соединения **лантаноидов** (европий, празеодим) с ***β -дикетонами***):

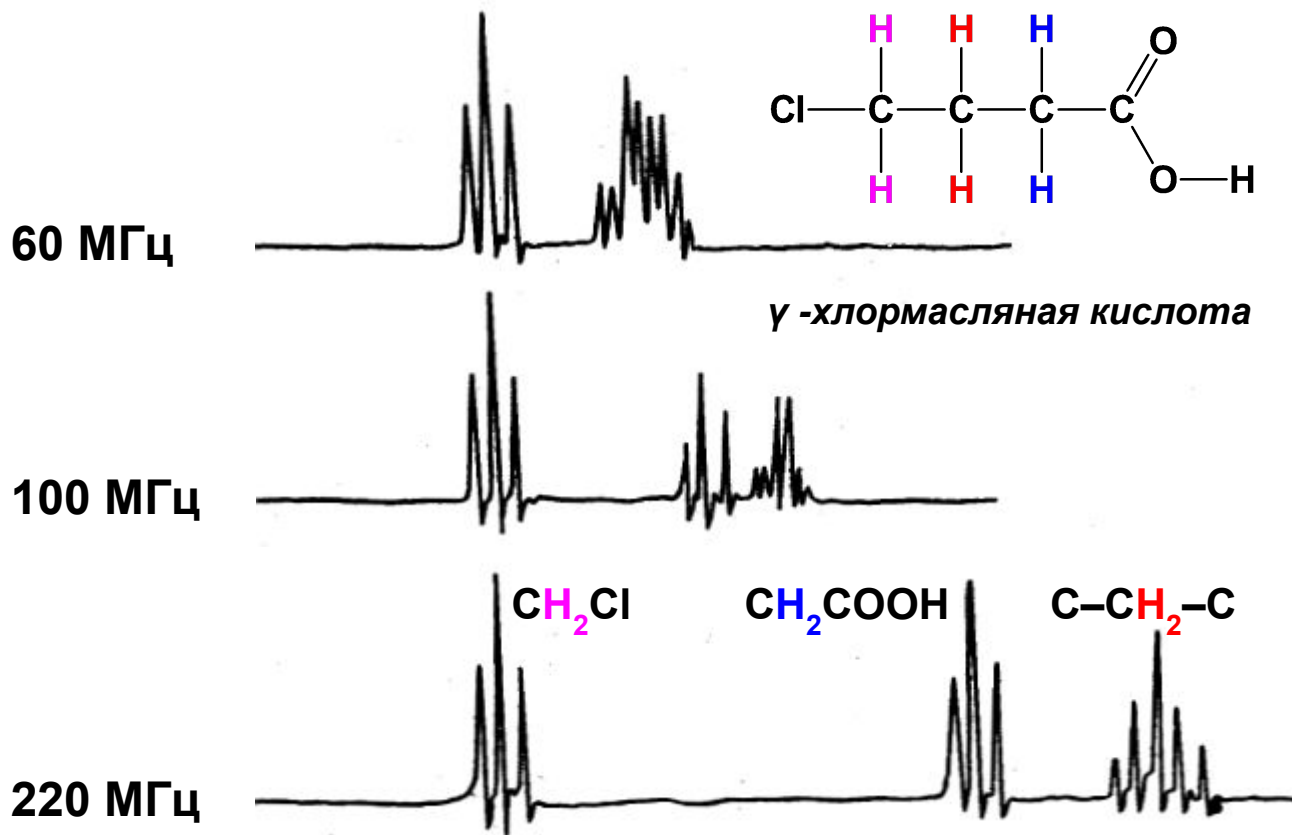
- **Константа спин-спинового взаимодействия** при этом практически не изменяется.
- С помощью парамагнитных сдвигающих реагентов исследуют **амины, спирты, альдегиды, тиоэфиры, нитрилы, эпоксиды**.

ЯМР спектроскопия



Интерпретация сложных спектров

Возрастание рабочей частоты прибора увеличивает расстояние между сигналами и их разрешение, сохраняя неизменным константы спин-спинового взаимодействия и химические сдвиги.



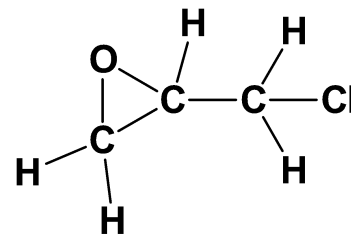
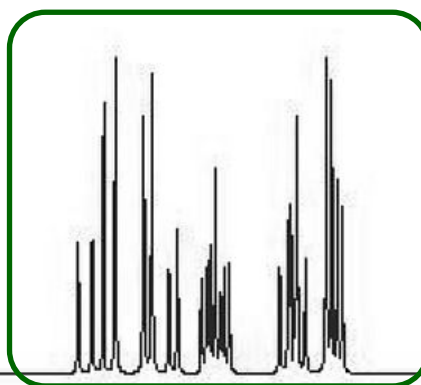
ЯМР спектроскопия



Интерпретация сложных спектров

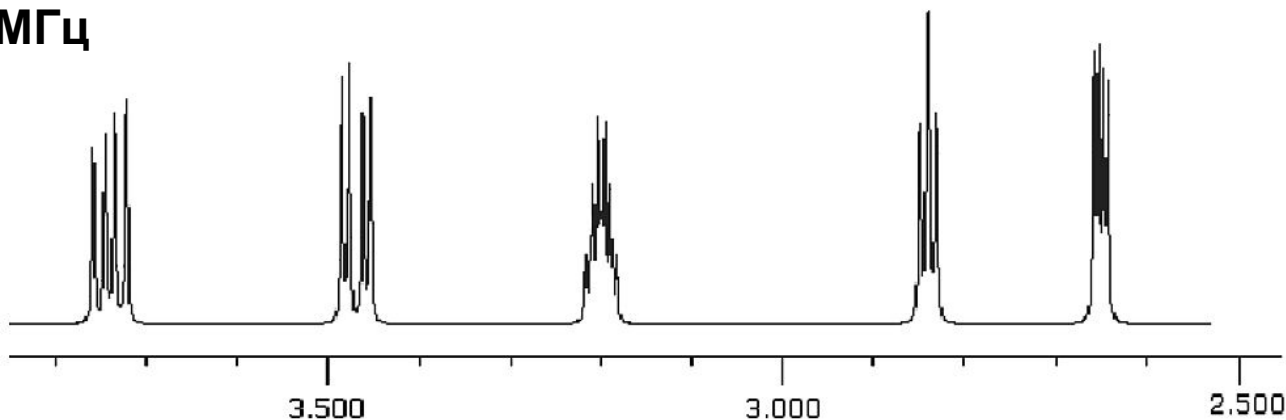
Возрастание рабочей частоты прибора увеличивает расстояние между сигналами и их разрешение, сохраняя неизменным константы спин-спинового взаимодействия и химические сдвиги.

100 МГц



(хлорметил)этиленоксид

500 МГц



Подавление спин-спинового взаимодействия

При расшифровке сложных спектров используют методы **двойного резонанса**

Для подавления спин-спинового взаимодействия между двумя взаимодействующими ядрами, образец облучают **радиочастотой**, соответствующей **резонансной частоте одного из ядер**.

Экспериментальные методы **двойного резонанса** различаются по **величине напряженности возмущающего поля**:

Двойной магнитный резонанс при большой интенсивности возмущающего поля называется методом **полной спиновой развязки**.

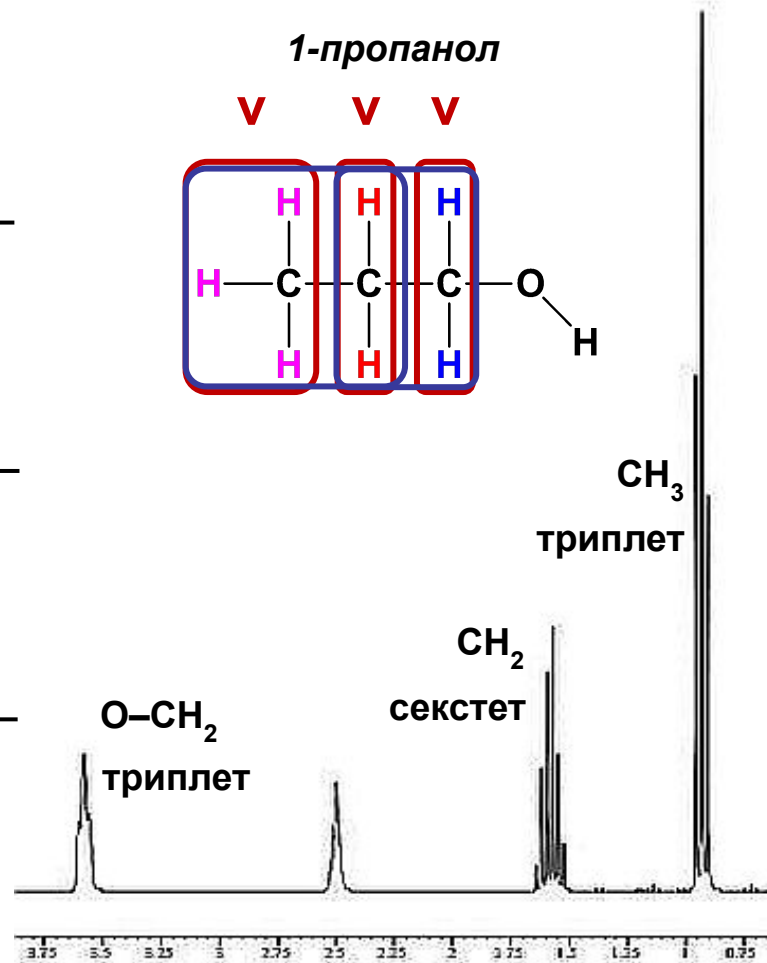
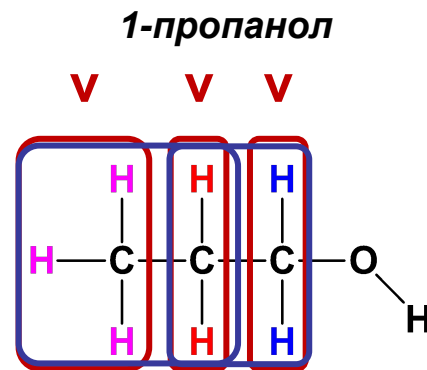
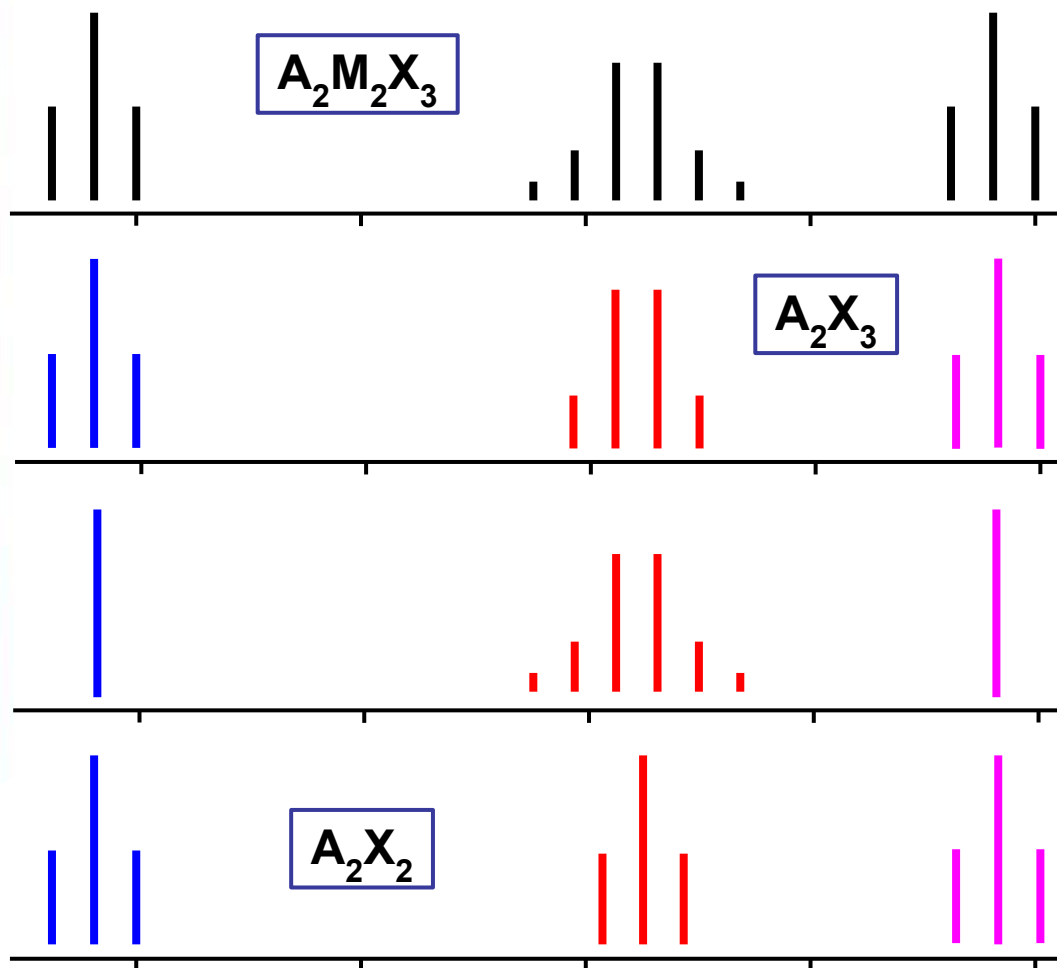
При методе **селективной спиновой развязки** изменяется лишь **часть** энергетических уровней системы, связанной с облученным ядром.

При действии еще более слабого поля происходит лишь **возмущение** энергетических уровней, в результате чего наблюдается **дополнительное расщепление** компонентов мультиплета. Такой вид **двойного резонанса** получил название **спин-тиглинг**.

Если поле вызывает только изменение в **заселенности** энергетических уровней, то в спектре наблюдается перераспределение интенсивностей компонентов мультиплетов взаимодействующих ядер – это так называемый **ядерный эффект Оверхаузера**.

ЯМР спектроскопия

Селективное подавление спин-спинового взаимодействия





Химический обмен

Явление **миграции** какого-либо протона от атома к атому называют **химическим обменом**.

Если скорость химического обмена **мала**, то сигнал **ОН** протона в спектре этанола виден как **триплет**.

Если же скорость обмена **велика**, то сигнал **ОН** протона вырождается в **синглет**.

При **промежуточных** скоростях сигнал может иметь вид **широкого** пика.

Быстрый химический обмен приводит к **подавлению** спин-спинового взаимодействия.

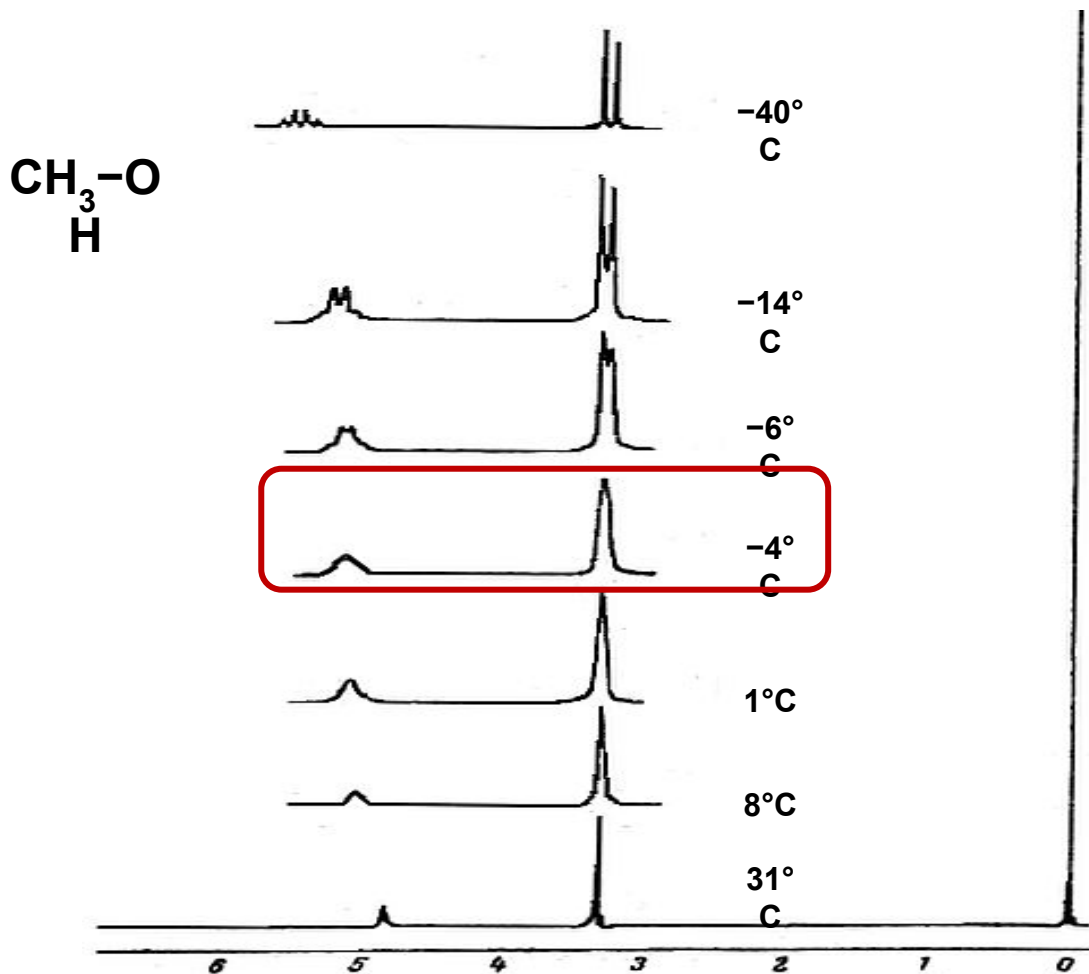
Если скорость химического обмена имеет величину **того же порядка**, что и интервал между компонентами мультиплета в отсутствие обмена, то это приводит к **уширению пиков поглощения**.

В алифатических аминах происходит **быстрый** обмен протона **НН**, и поэтому спин-спиновое расщепление **не наблюдается практически никогда**.

ЯМР спектроскопия



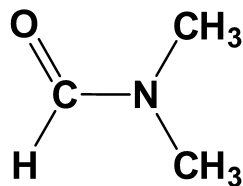
Скорость химического обмена увеличивается с ростом температуры.



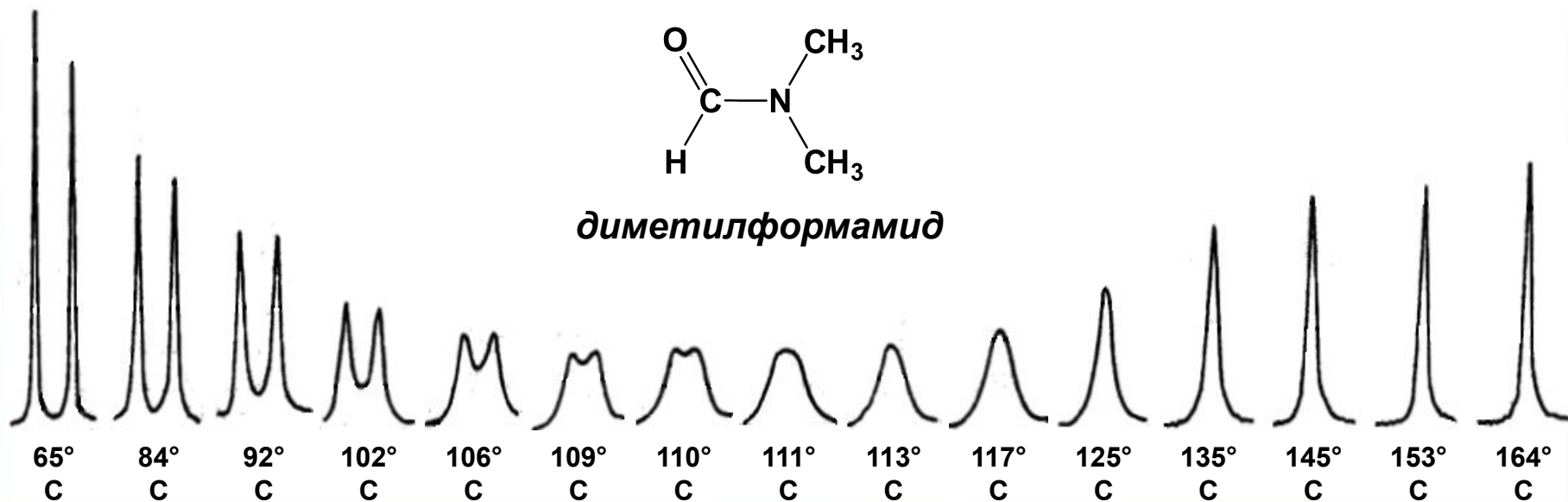


Конформационный обмен

Конформация молекулы (от лат. *conformatio* – форма, построение, расположение) – пространственное расположение атомов в молекуле определенной конфигурации, обусловленное поворотом вокруг одной или нескольких одинарных сигма-связей.



диметилформамид

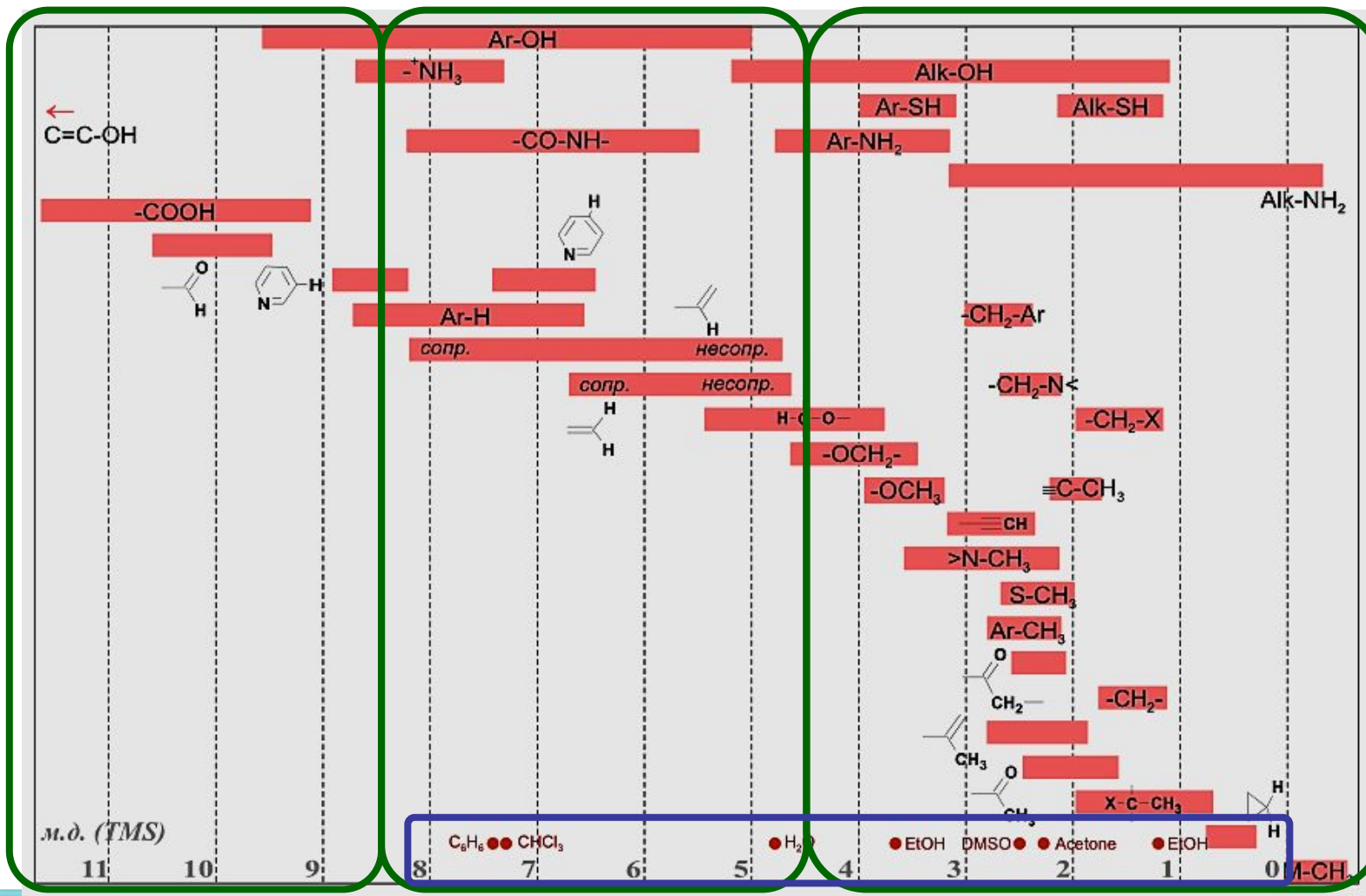


Спектроскопические методы – ЯМР (решение задач)



ЯМР спектроскопия

Химические сдвиги ^1H



ЯМР спектроскопия



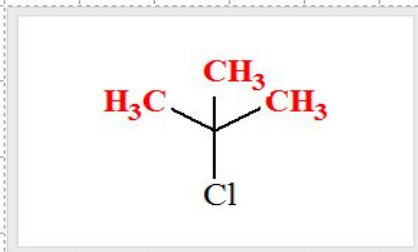
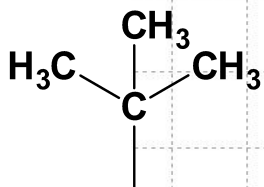
Химические сдвиги растворителей в спектрах ПМР

Растворитель	Формула	δ ^1H , м.д.
ацетон-d ₆	(CD ₃) ₂ CO	2,05
ацетонитрил-d ₃	CD ₃ CN	1,94
бензол-d ₆	C ₆ D ₆	7,16
вода-d ₂	D ₂ O	4,62
ДМСО-d ₆	(CD ₃) ₂ SO	2,50
метанол-d ₄	CD ₃ OD	4,78; 3,30
нитрометан-d ₃	CD ₃ NO ₂	4,33
тетрагидрофуран-d ₈	(CD ₂) ₄ O	3,57; 1,72
хлороформ-d	CDCl ₃	7,24
хлористый метилен-d ₂	CD ₂ Cl ₂	5,31

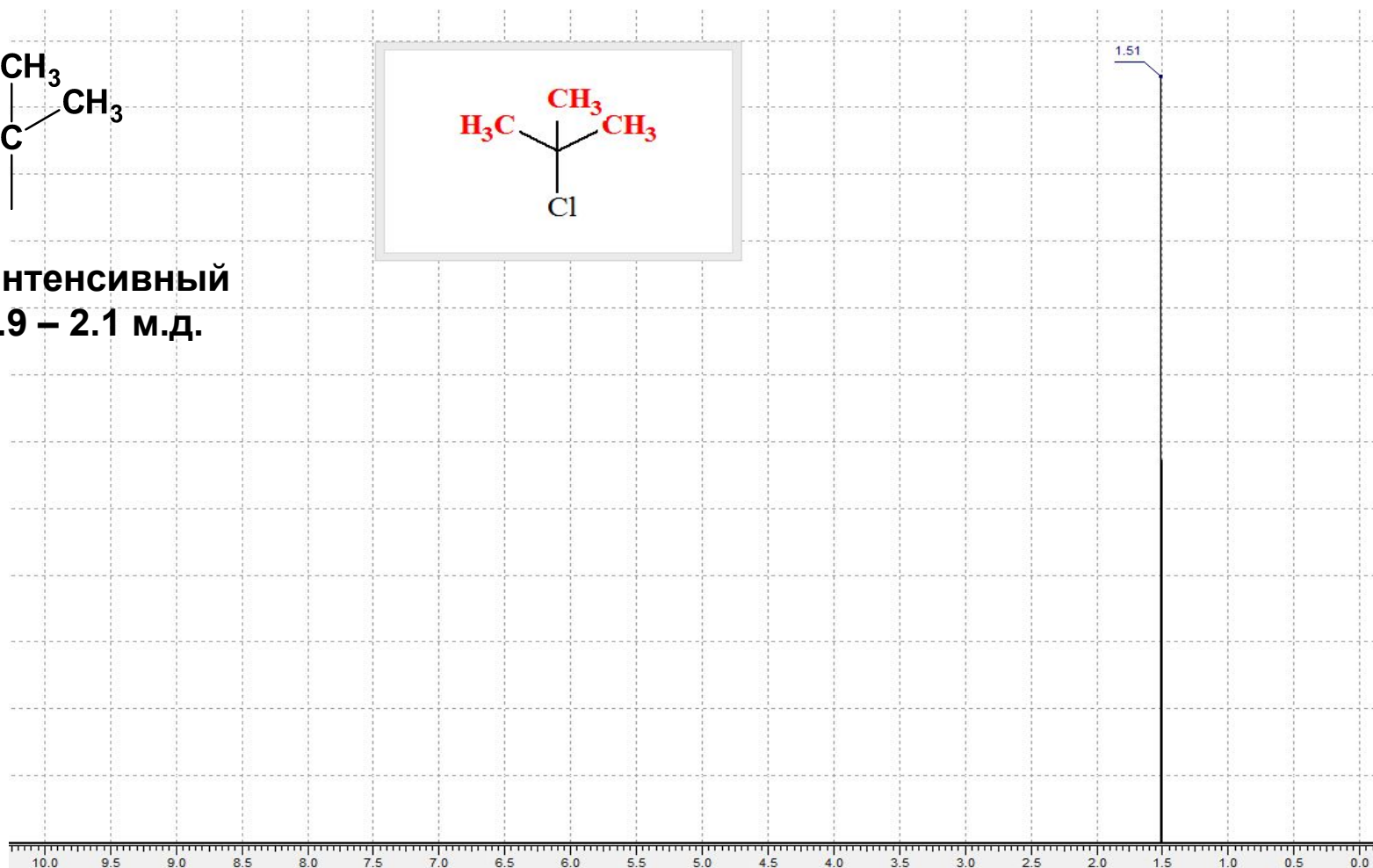
ЯМР спектроскопия



Некоторые структурные группировки в спектрах ПМР



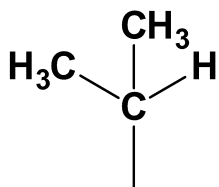
Острый интенсивный
синглет 0.9 – 2.1 м.д.



ЯМР спектроскопия

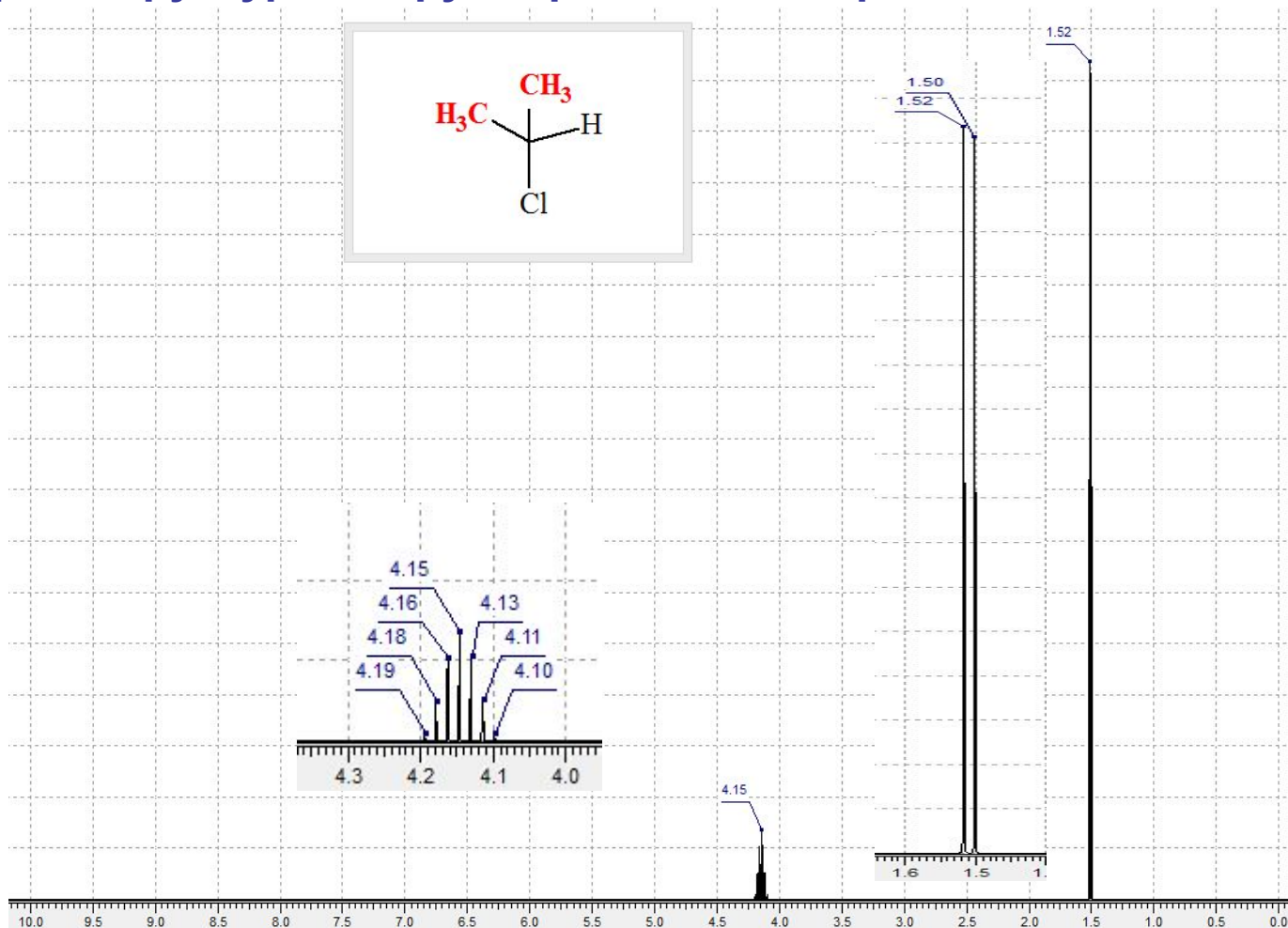
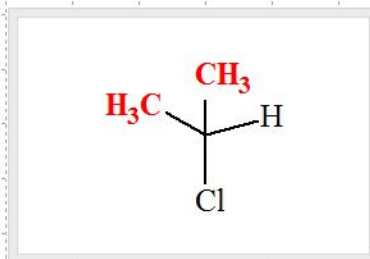


Некоторые структурные группировки в спектрах ПМР



Дублет ~ 1.5 м.д.,
 $J = \sim 7$ Гц

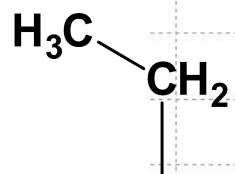
Гептет ~ 4 м.д.



ЯМР спектроскопия

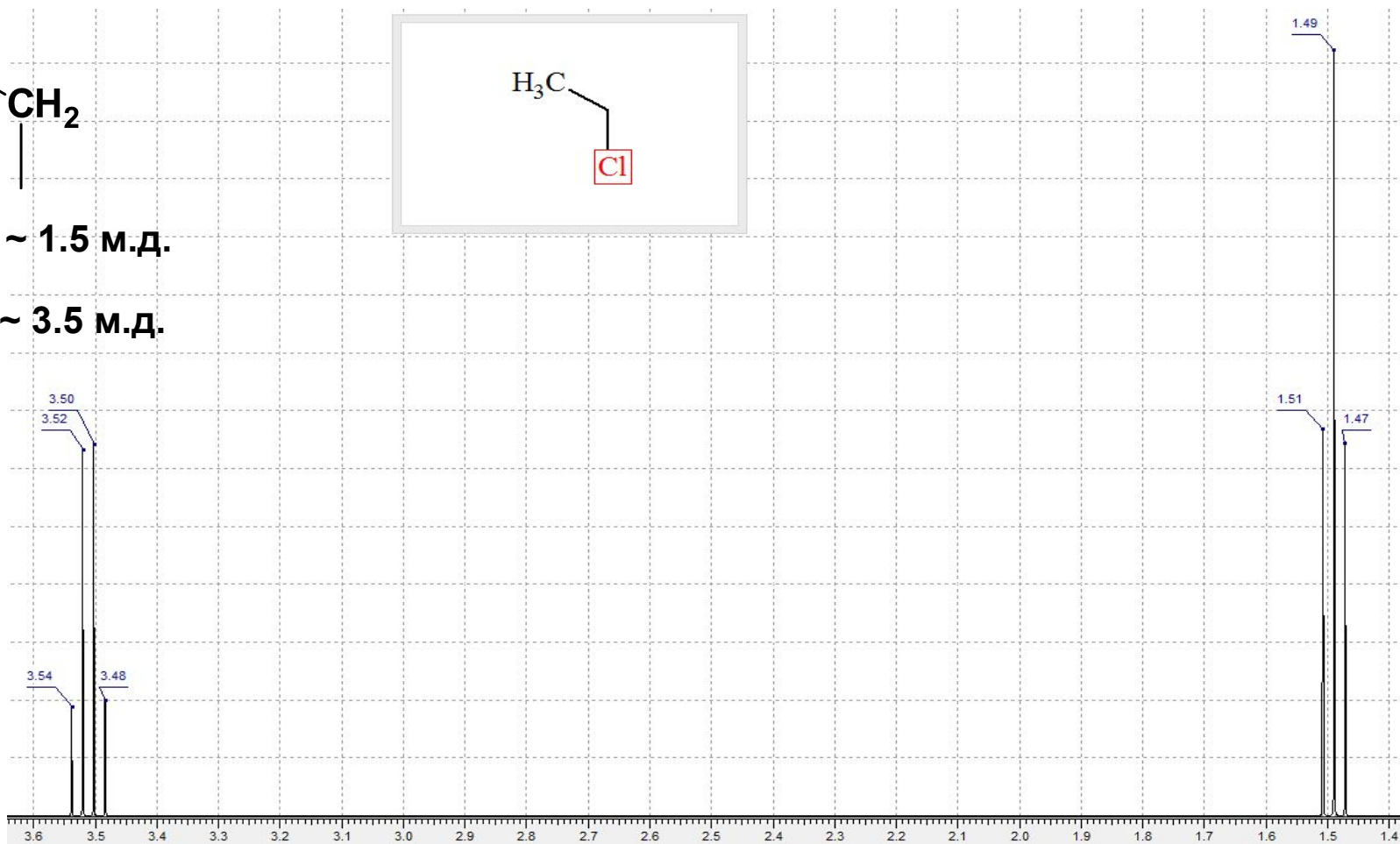
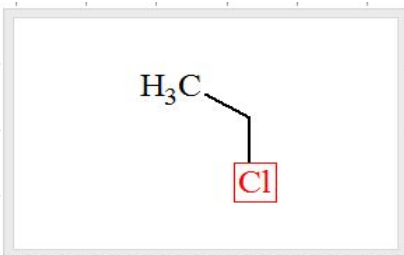


Некоторые структурные группировки в спектрах ПМР



Триплет ~ 1.5 м.д.

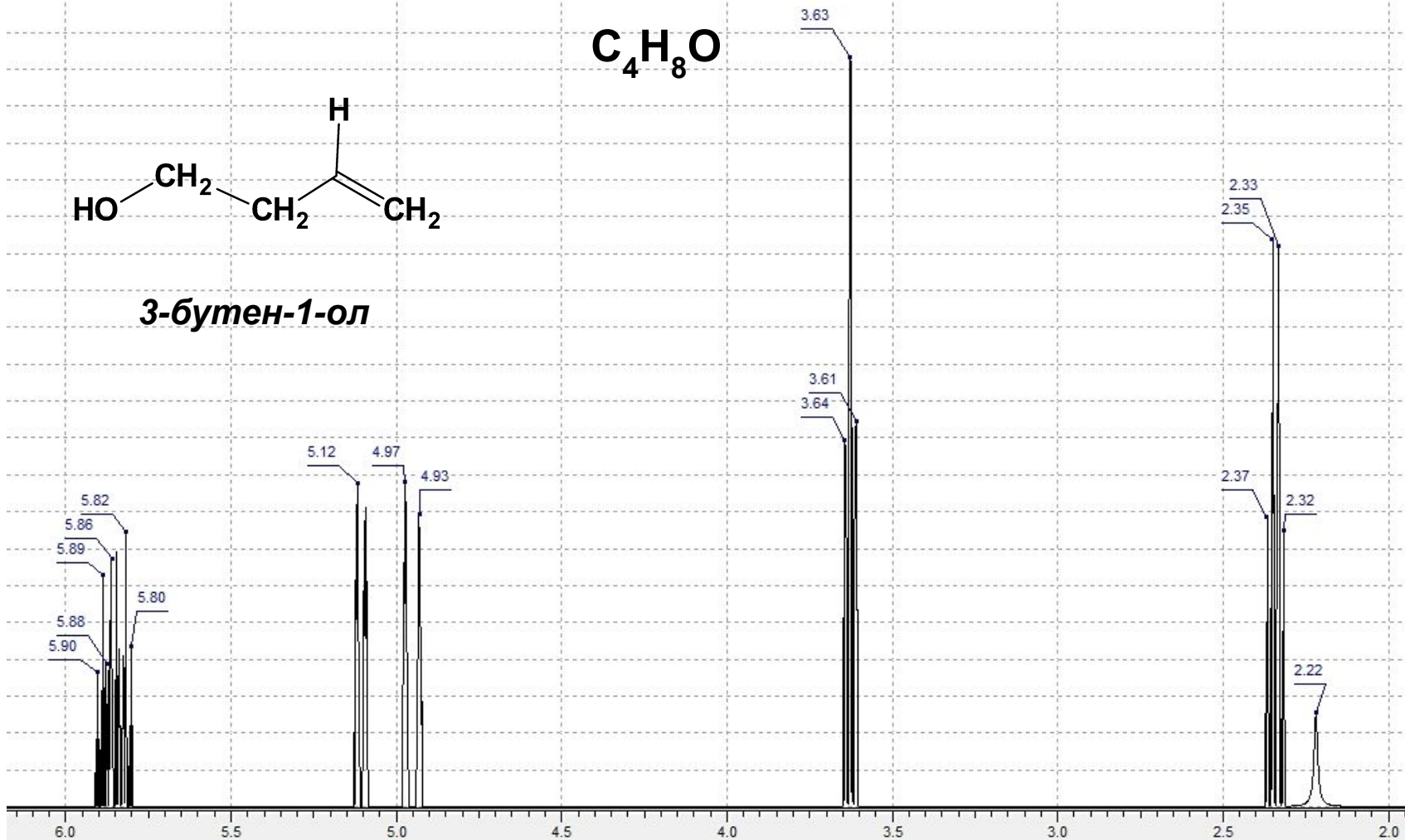
Квартет ~ 3.5 м.д.



ЯМР спектроскопия



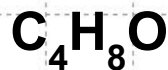
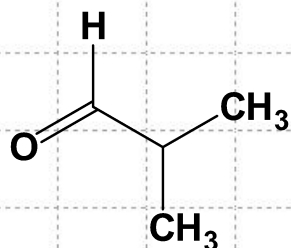
Некоторые особенности расшифровки спектров ПМР



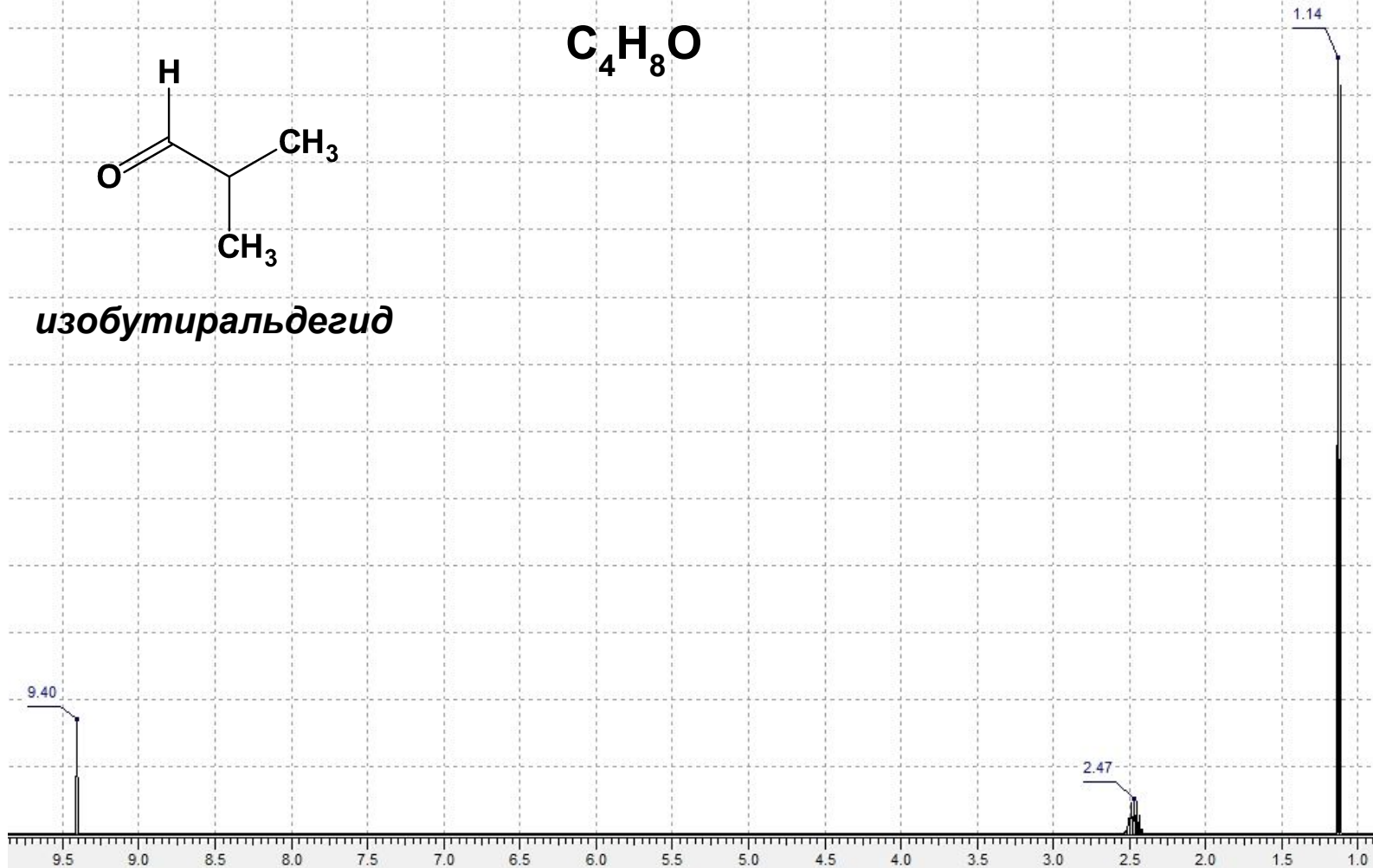
ЯМР спектроскопия



Некоторые особенности расшифровки спектров ПМР



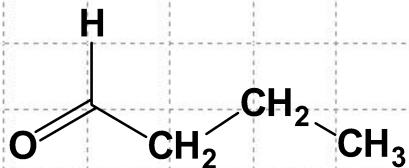
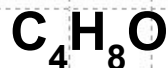
изобутиральдегид



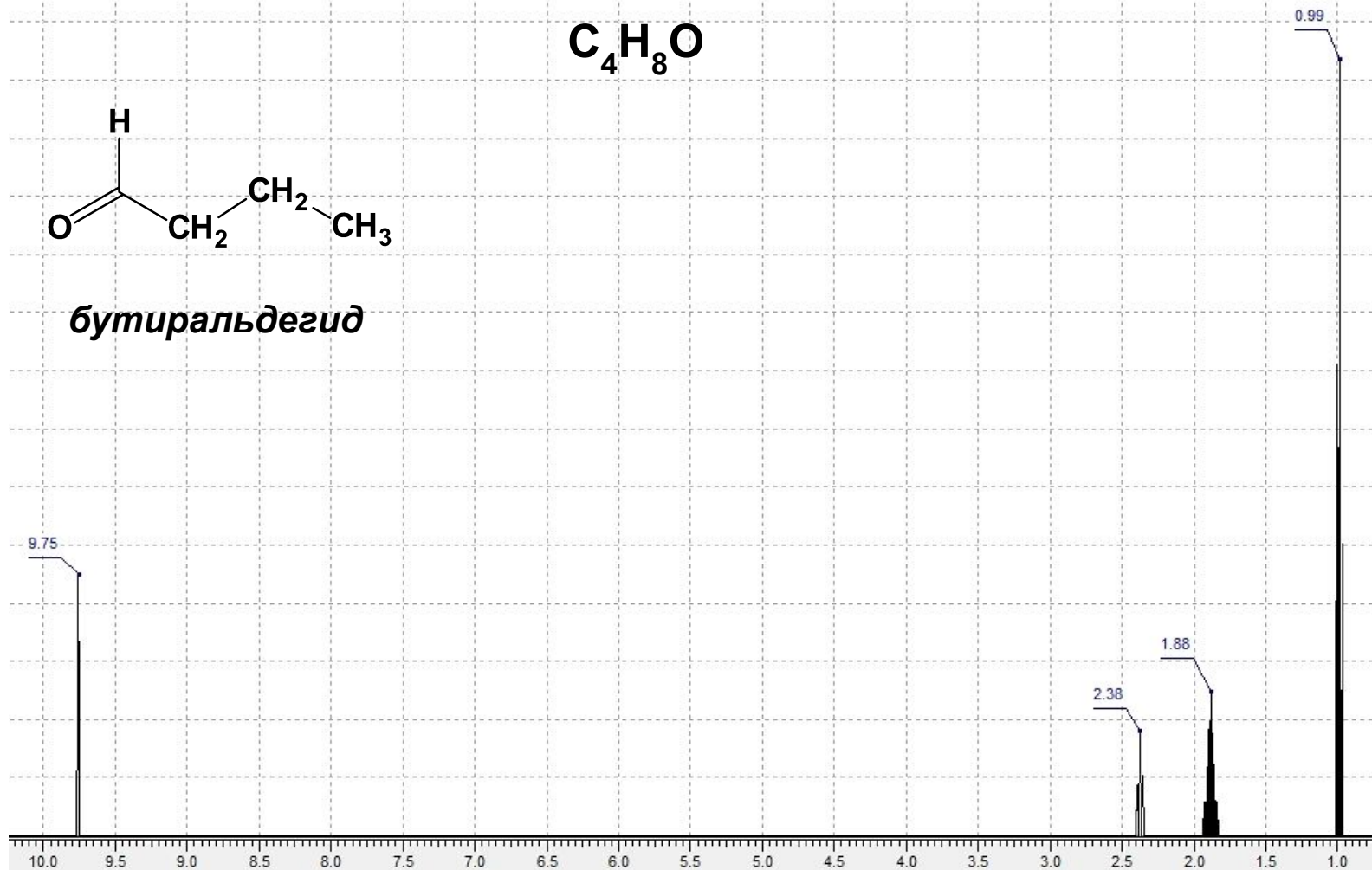
ЯМР спектроскопия



Некоторые особенности расшифровки спектров ПМР



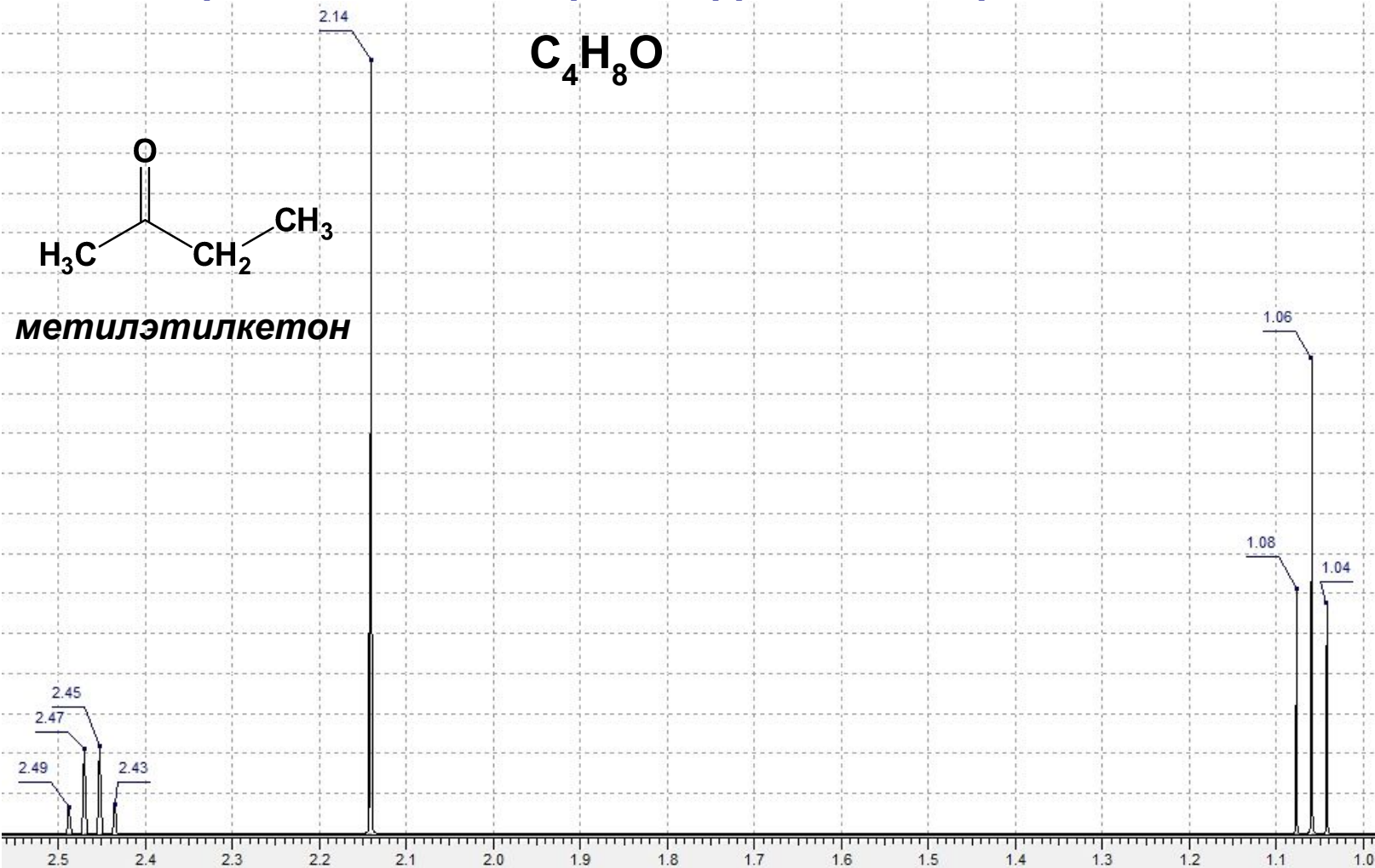
бутиральдегид



ЯМР спектроскопия



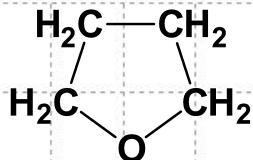
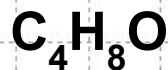
Некоторые особенности расшифровки спектров ПМР



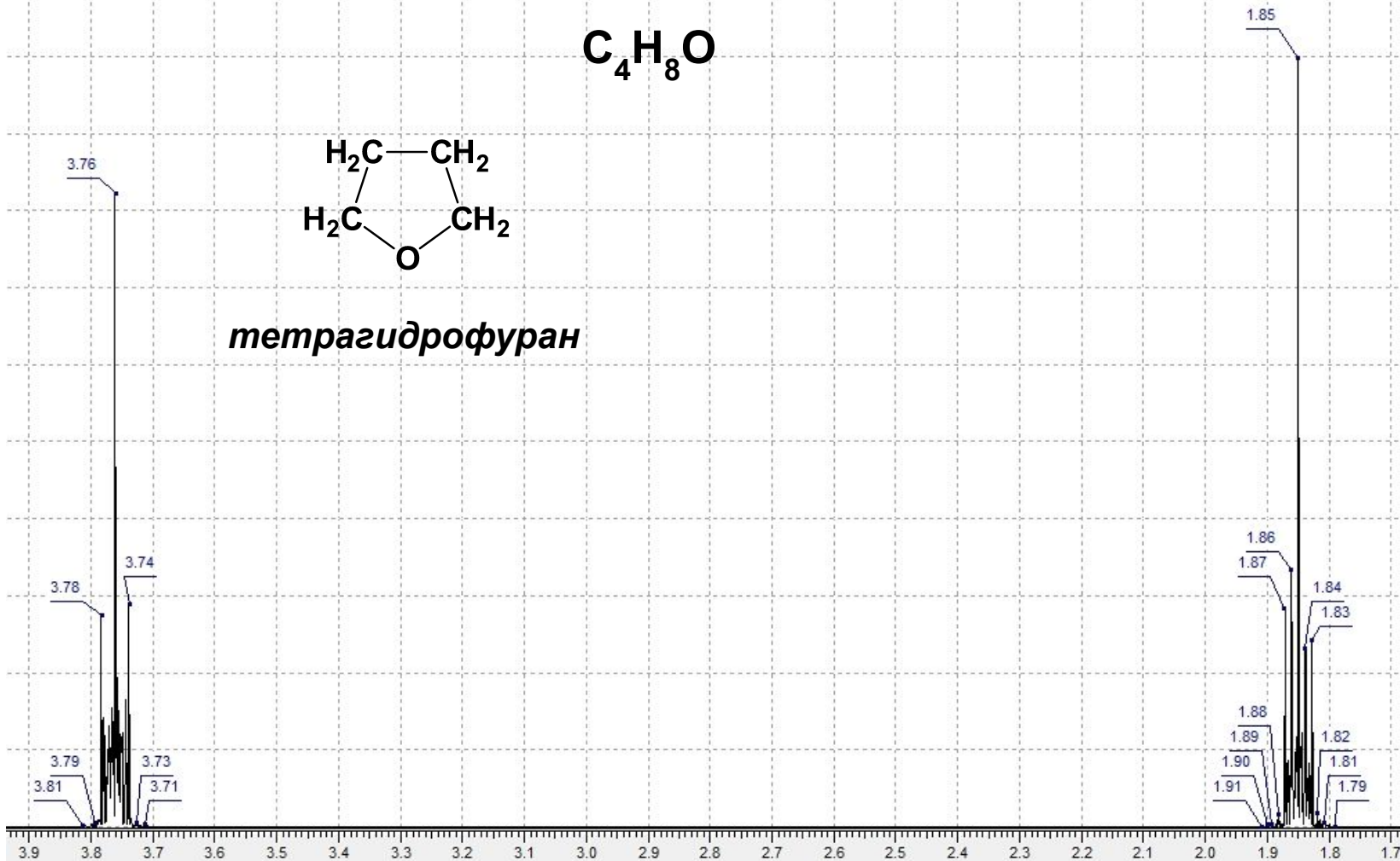
ЯМР спектроскопия



Некоторые особенности расшифровки спектров ПМР



тетрагидрофуран

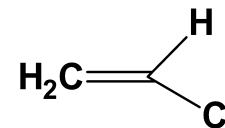
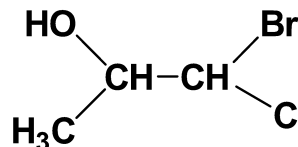
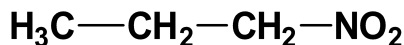
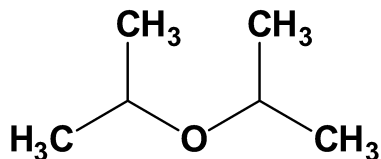


ЯМР спектроскопия



Задание:

Классифицировать спиновые системы представленных соединений.



1.63 т. (3H, CH_3),
2.65 к. (2H, CH_2)

1.12 д. (2H 2CH),
3.52м. (12H 4 CH_3)

1.02 т. (3H, CH_3),
2.04 м. (2H, CH_2)
4.35 т. (2H, CH_2)

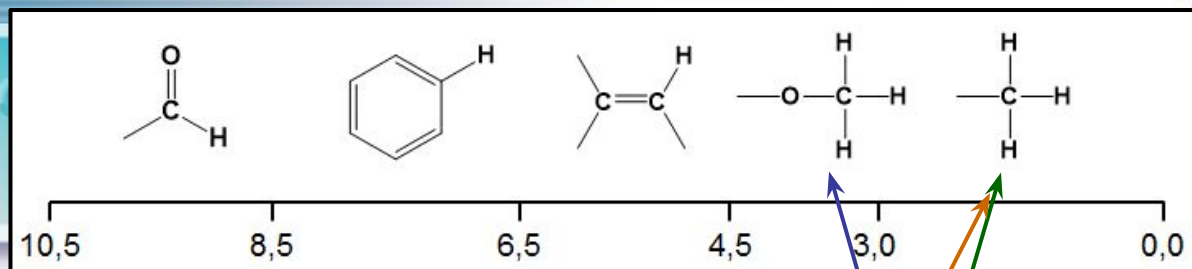
1.40 д. (3H, CH_3),
2.73 с. (1H, OH),
3.87 м. (1H, CH-O)
5.86 д. (1H, CH-Hal).

5.39 дд. (1H, CH),
5.48 дд. (1H, CH),
6.26 дд. (1H, CH).

Ответ:



Элемент	X	Элемент	X
Cs	0,79	H	2,20
K	0,82	C	2,55
Na	0,93	S	2,58
Li	0,98	I	2,66
Ca	1,00	Br	2,96
Mg	1,31	N	3,04
Be	1,57	Cl	3,16
Si	1,90	O	3,44
B	2,04	F	3,98
P	2,19		



налов в спектре производного **ацетоуксусного**

Решение:

Работа с таблицей химических сдвигов.

Определение влияния индуктивного эффекта соседних атомов.

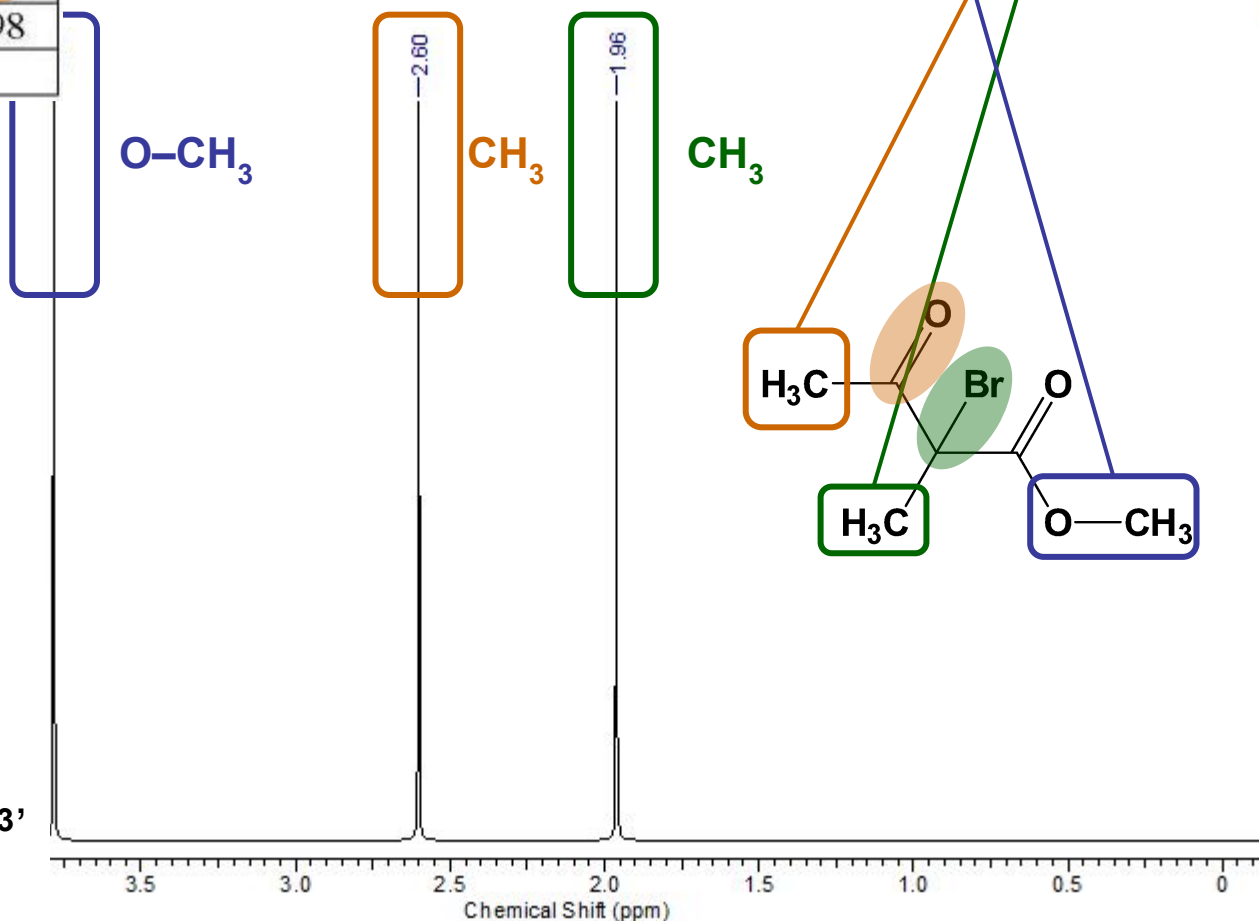
Ответ:

Спектр ^1H , δ м.д:

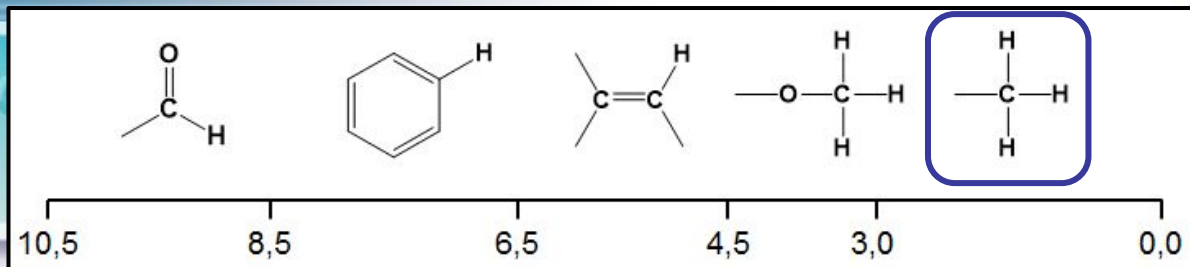
с. **1.96** (3H) – (Br)– CH_3 ,

с. **2.60** (3H) – (O=C)– CH_3 ,

с. **3.78** (3H) – O– CH_3 .



ЯМР спектроскопия



Задание:

Сколько сигналов и с каким соотношением интенсивностей содержит спектр ^1H ЯМР **4-метилпентанон-2-ола-4**. Укажите примерную область химических сдвигов всех магнитно-неэквивалентных групп?

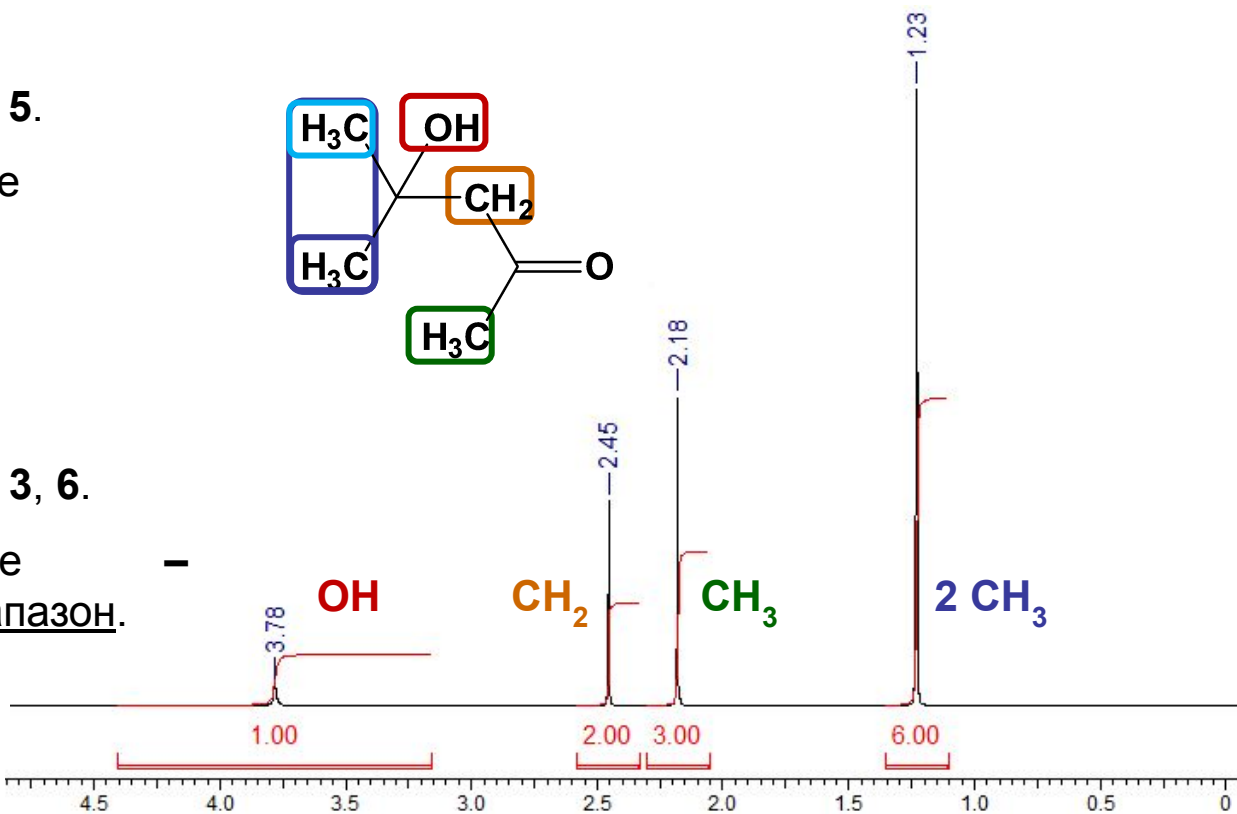
Решение:

- Считаем группы атомов – **5**.
- Считаем неэквивалентные протоны (группы) – **4**.
- Считаем эквивалентные протоны (группы) – **2**.
- Считаем количество протонов в группах – **1, 2, 3, 6**.
- Класс – **алканы** + наличие **ОН** и **C=O** групп: дает диапазон.

Ответ: 1-4 м.д.

спектр ^1H

4-метилпентанон-2-ола-4



ЯМР спектроскопия



Задача

Сколько соединений

Решение

нитро

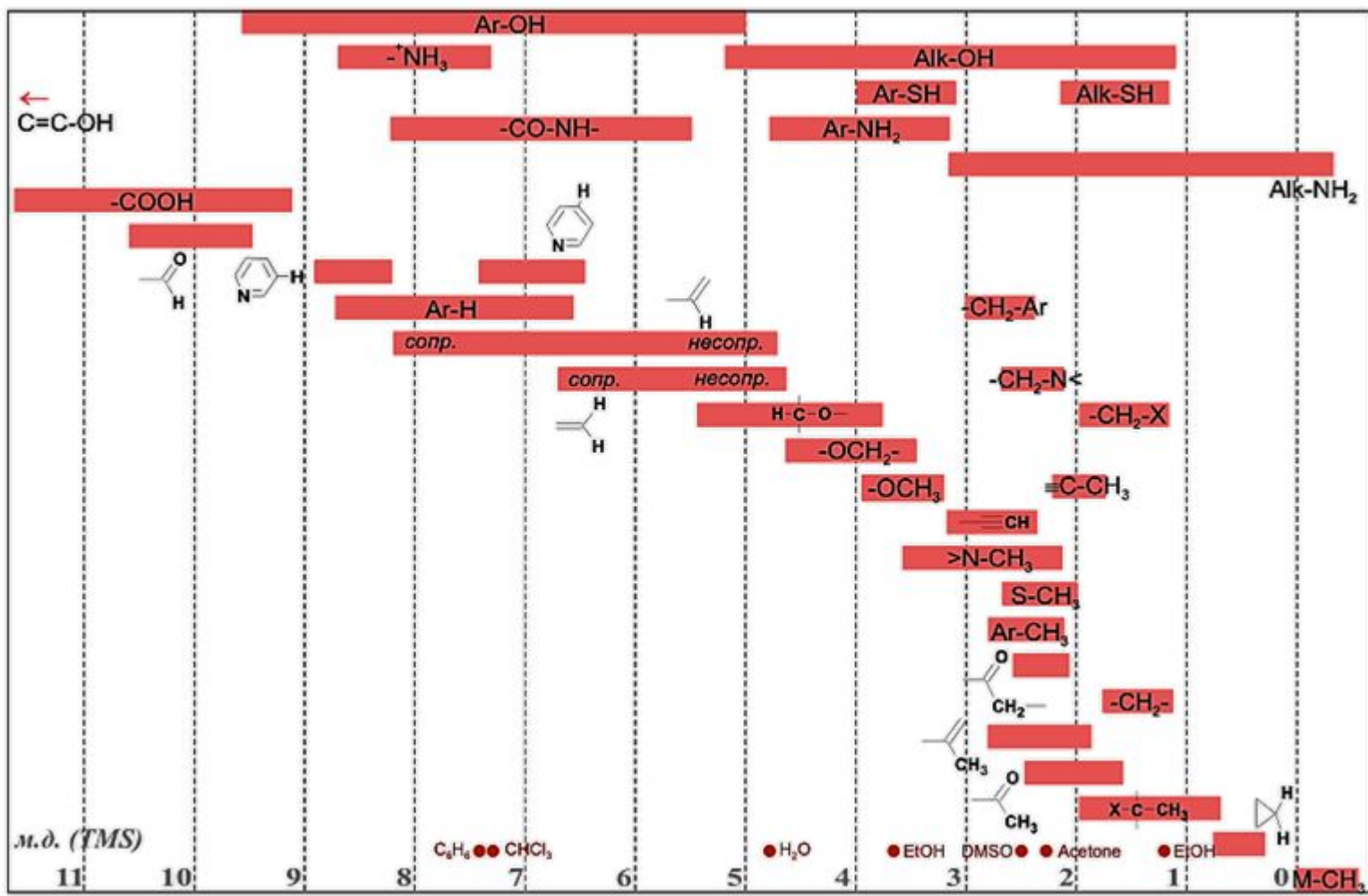
Ответ

Нитро

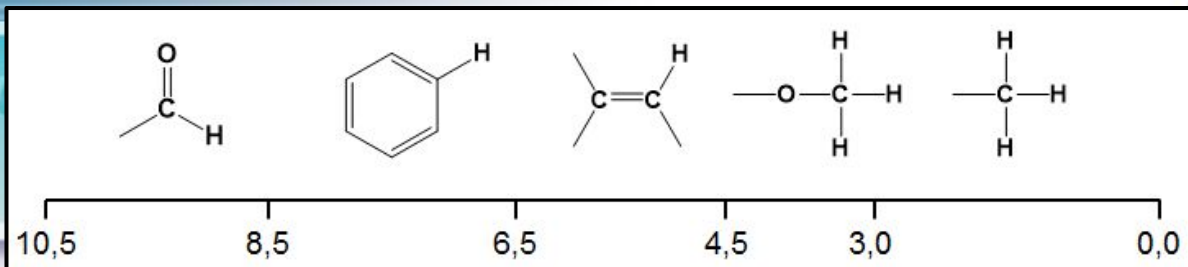
Диметил

Пара

ОЦИХ



ЯМР спектроскопия



Задание:

Проведите отнесение сигналов в спектре, пользуясь корреляционной таблицей и интегральными интенсивностями сигналов?

Решение:

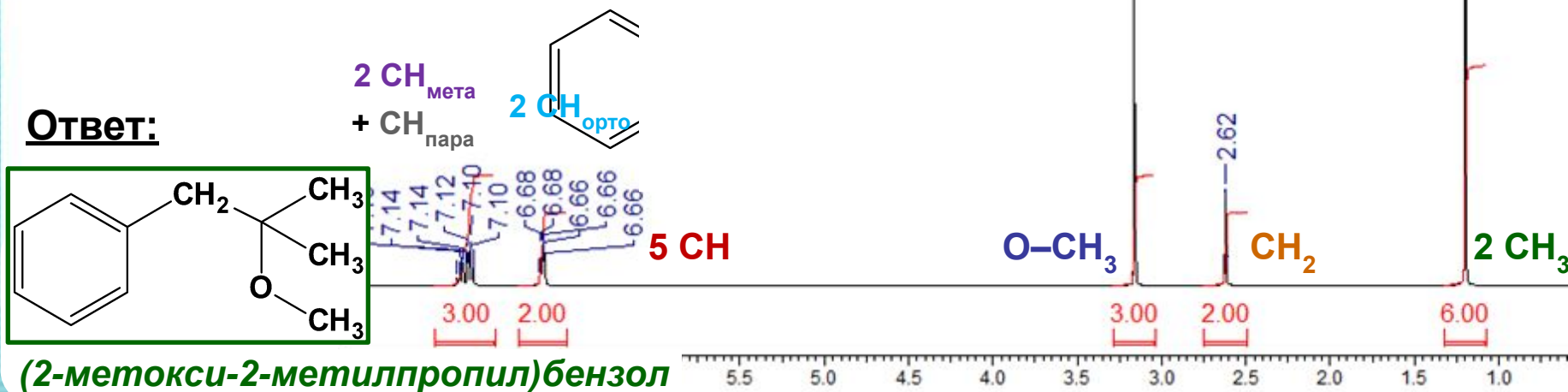
Сигнал 1.2 м. д. с интенсивностью 6 протонов – две метильные группы.

Сигнал 3.1 м. д. с интенсивностью 3 протона – метокси-группа.

Мультиплеты в области 6.5–7.5 м.д. с интенсивностью 5 протонов – фенильное кольцо.

Сигнал 2.6 м. д. с интенсивностью 2 протона – метиленовая группа.

Ответ:



ЯМР спектроскопия



Задание:

Установите строение соединения с брутто-формулой $C_{13}H_{12}$, которое даёт в спектре 1H ЯМР два синглета и при 3.92 (2 H) и 7.08 (10 H) м.д.? (спектр записан с подавлением спин-спинового взаимодействия)

Решение:

Ненасыщенностью считается любая двойная связь или цикл, присутствующие в молекуле. Например, *ацетилен* – $R=2$; *циклопентан* – $R=1$; *бензол* – $R=4$.

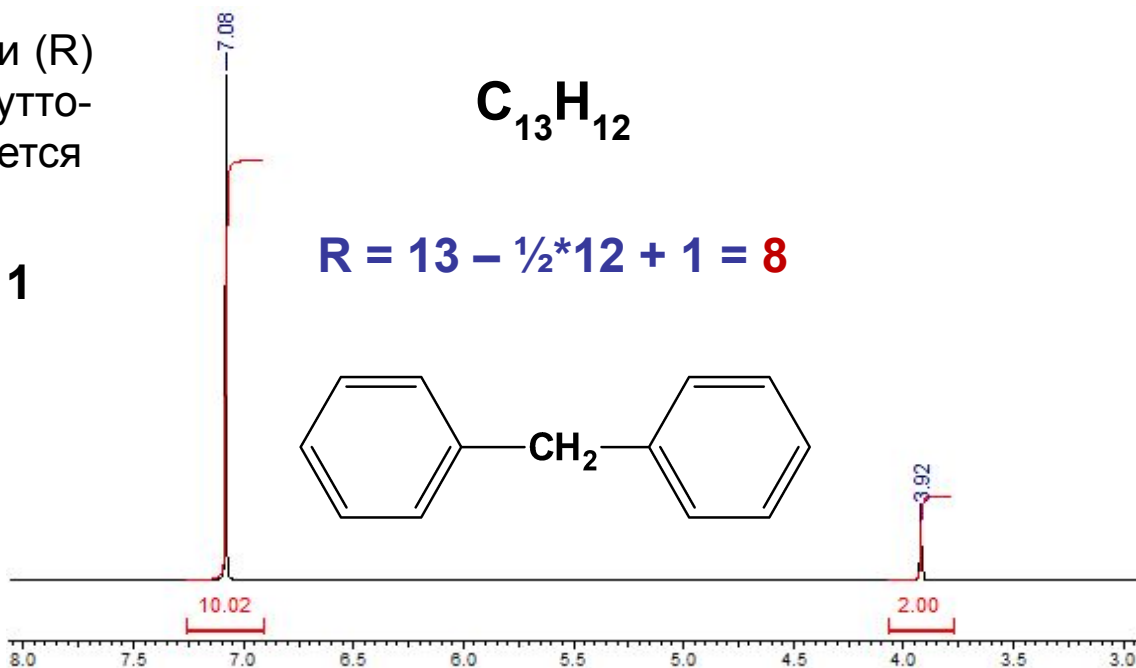
Степень (число) ненасыщенности (R) соединения с известной брутто-формулой $C_xH_yN_zO_w$ определяется по формуле:

$$R = X - 1/2Y + 1/2Z + 0W + 1$$

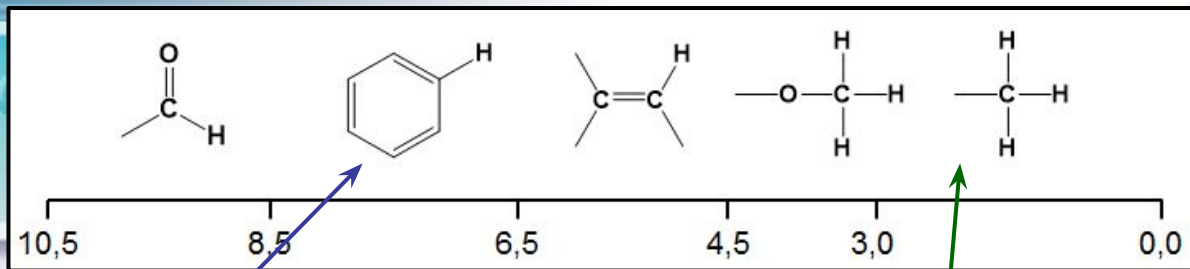
- X – количество атомов **углерода**,
- Y – число **протонов**,
- Z – число атомов **азота**,
- W – количество атомов **кислорода**.

Ответ:

дифенилметан



ЯМР спектроскопия



Задание:

Установите строение углеводорода с брутто-формулой C_8H_{10} ?

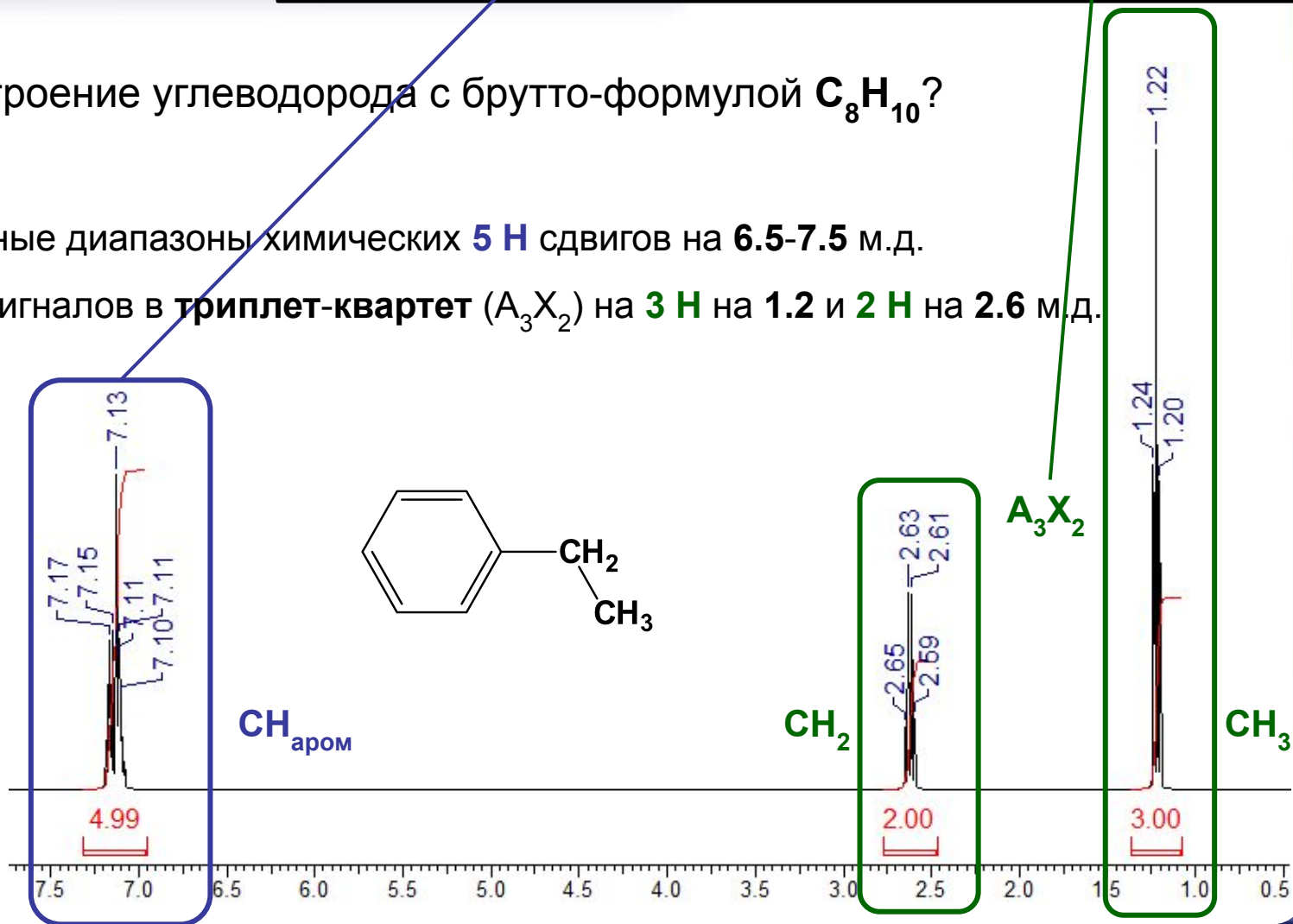
Решение:

Характеристичные диапазоны химических δ сдвигов на **6.5-7.5** м.д.

Расщепление сигналов в **триплет-квартет** (A_3X_2) на **3 H** на **1.2** и **2 H** на **2.6** м.д.

Ответ:

этилбензол



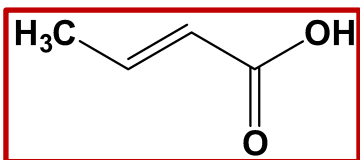
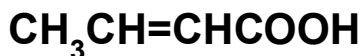
ЯМР спектроскопия

Задание:

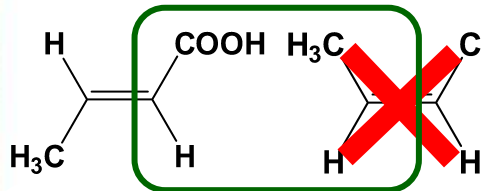
Определить строение соединения $C_4H_6O_2$ по спектру 1H -ЯМР?

Решение:

Четыре сигнала в спектре имеют относительные интенсивности 3:1:1:1.

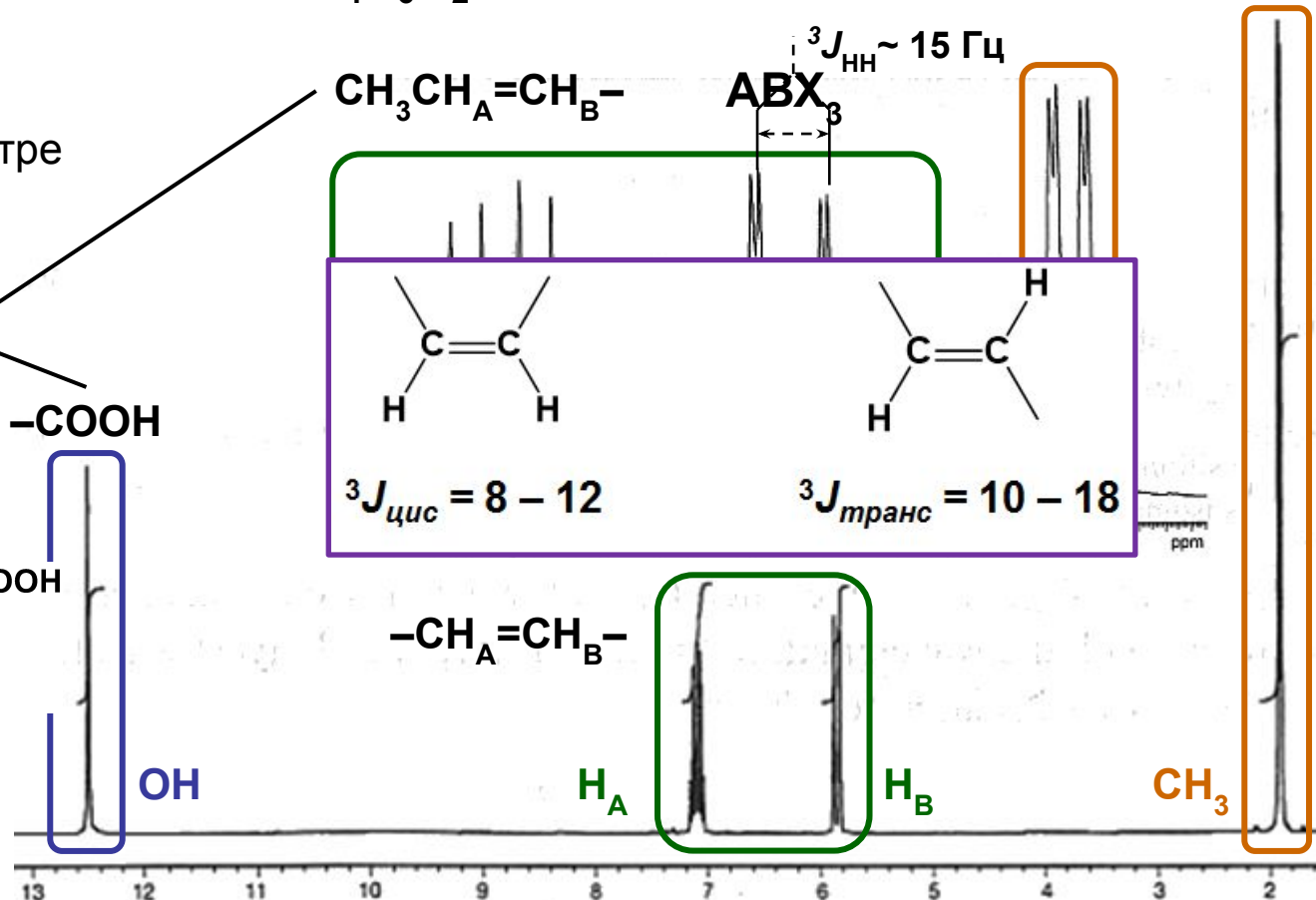


-COOH



Ответ:

транс-котоновая кислота

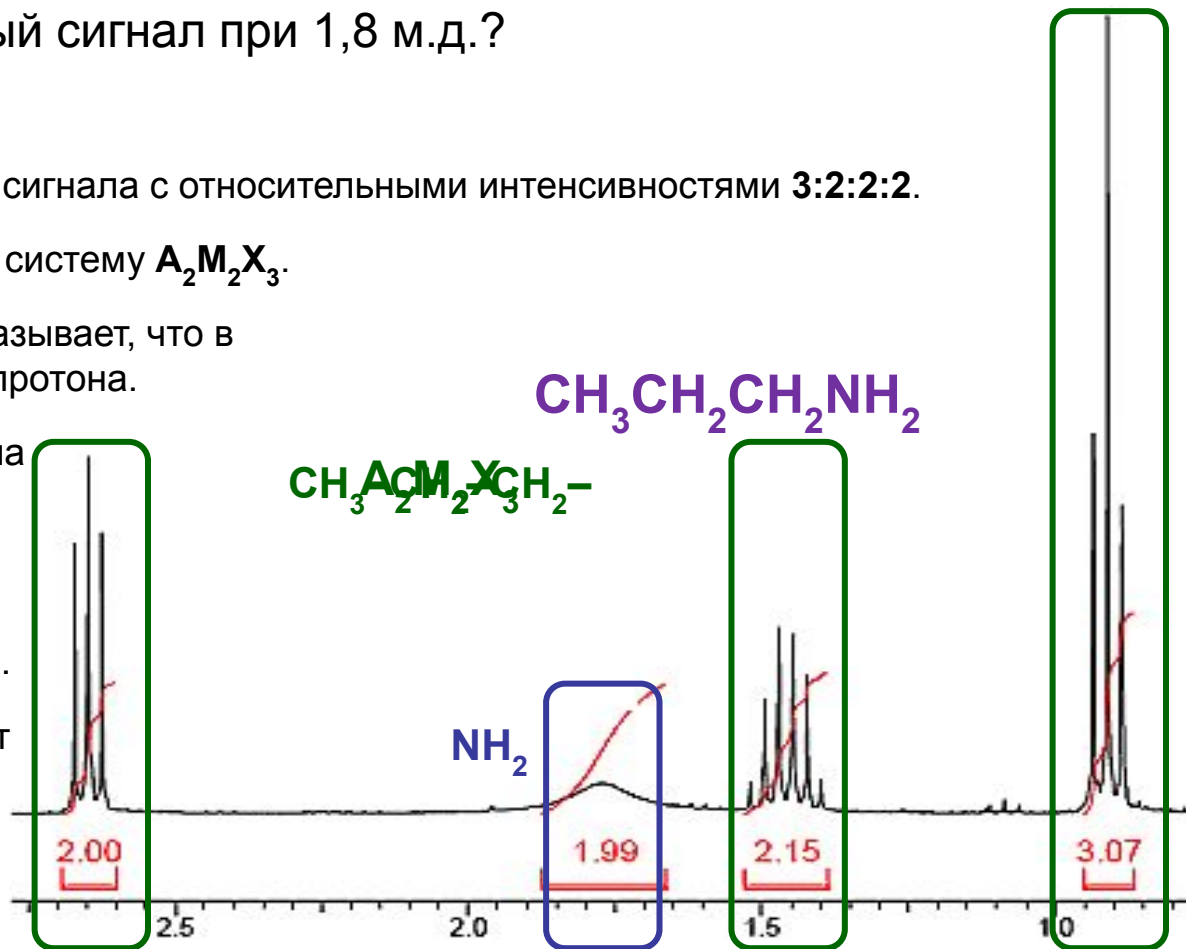


ЯМР спектроскопия

Задание: Определите структуру соединения с брутто-формулой C_3H_9N , по представленному спектру ЯМР 1H , сделайте отнесение сигналов и объясните, почему уширен резонансный сигнал при 1,8 м.д.?

Решение:

- В спектре присутствуют **четыре** сигнала с относительными интенсивностями **3:2:2:2**.
- Три сигнала образуют спиновую систему $A_2M_2X_3$.
- Триплет **метильной** группы показывает, что в соседстве с ней находятся **два** протона.
- Мультиплетная структура сигнала CH_2 -группы при 1,45 м.д. – окружение из **пяти** протонов.
- Триплет в слабом поле – сигнал группы CH_2 , связанной с **азотом**.
- Сигнал при 1,8 м.д. принадлежит **двум** протонам при **азоте**.



Ответ:

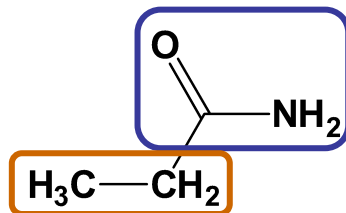
n-пропиламин

ЯМР спектроскопия

Задание: Приведен спектр ЯМР ^1H *амида пропионовой кислоты*. Объясните, почему в этом спектре два протона группы NH_2 представлены двумя сигналами.?

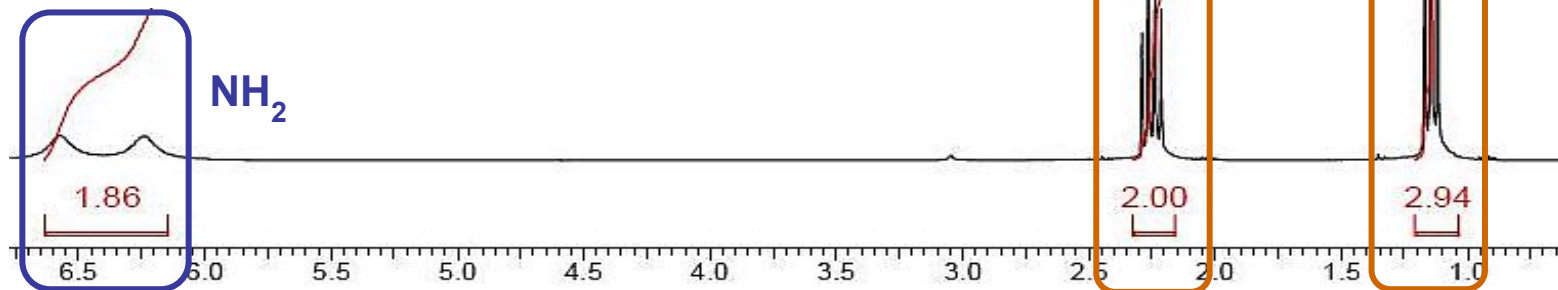
Решение:

- Триплет-квартет – этильный фрагмент (A_2X_3).
- Фрагмент CONH_2 в амидах – **плоский**.
- Связь C-N имеет частично двойной характер, и вращение вокруг нее **заторможено**.



Ответ:

два протона **аминогруппы** занимают **структурно различные позиции** и проявляются **отдельными сигналами**.



Инструментальные методы анализа



Вопросы к лекции:

1. Основные параметры спектров ЯМР?
2. Что такое спиновая система?
3. Классификация спиновых систем?
4. Проявление ароматических систем в спектрах ЯМР?
5. Что такое эффект «крыши»?
6. Что такое спектры первого порядка?
7. Способы упрощения сложных спектров ЯМР?
8. Влияние химического и конформационного обменов на сигналы в спектрах?



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Казицина А.А., Куплетская Н.Б.** Применение ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии в органической химии – М.: Высшая школа, 1971. – 263с.
2. **База спектральных данных органических веществ** (Spectral database for organic compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Japan):

http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

Инструментальные методы исследования органических веществ

