

Инструментальные методы исследования органических веществ



Спектроскопические методы – ЯМР (часть 2)



ЯМР спектроскопия



Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия) – спектроскопический метод исследования химических объектов, использующий явление **ядерного магнитного резонанса**.

Резонанс каждого атома зависит от **молекулярного окружения** возбуждаемого ядра, т.е. **резонансные** частоты ядер связаны со **строением молекулы**, поэтому спектроскопия ЯМР позволяет определять **структуру** всей молекулы.

Наибольшее распространение в исследовании органических веществ имеет спектроскопия **протонного** магнитного резонанса (ПМР, ЯМР ^1H) и ЯМР на ядрах изотопа **углерода** ^{13}C (ЯМР ^{13}C).

ЯМР спектроскопия



Некоторые магнитно-активные ядра

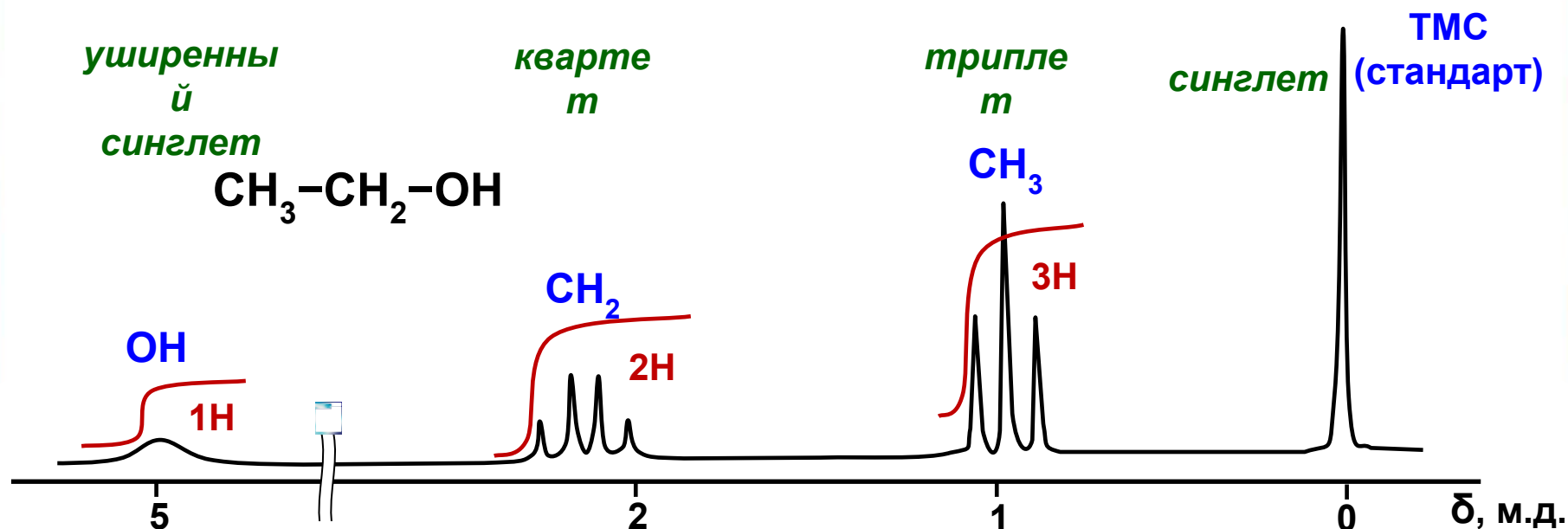
Ядро	Природное содержание, %	Спин	Диапазон ХС, м.д.	Стандарт
^1H	99,98	1/2	18...-1	TMS
^2D	0,015	1	18...-1	TMS-d ₁₂
^{13}C	1,108	1/2	240...-10	TMS
^{14}N	99,63	1	1200...-500	MeNO ₂
^{15}N	0,37	1/2	1200...-500	MeNO ₂
^{17}O	0,037	5/2	1400...-100	H ₂ O
^{19}F	100,0	1/2	100...-300	CFCI ₃
^{29}Si	4,70	1/2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

ЯМР спектроскопия



Основные характеристики спектров ЯМР:

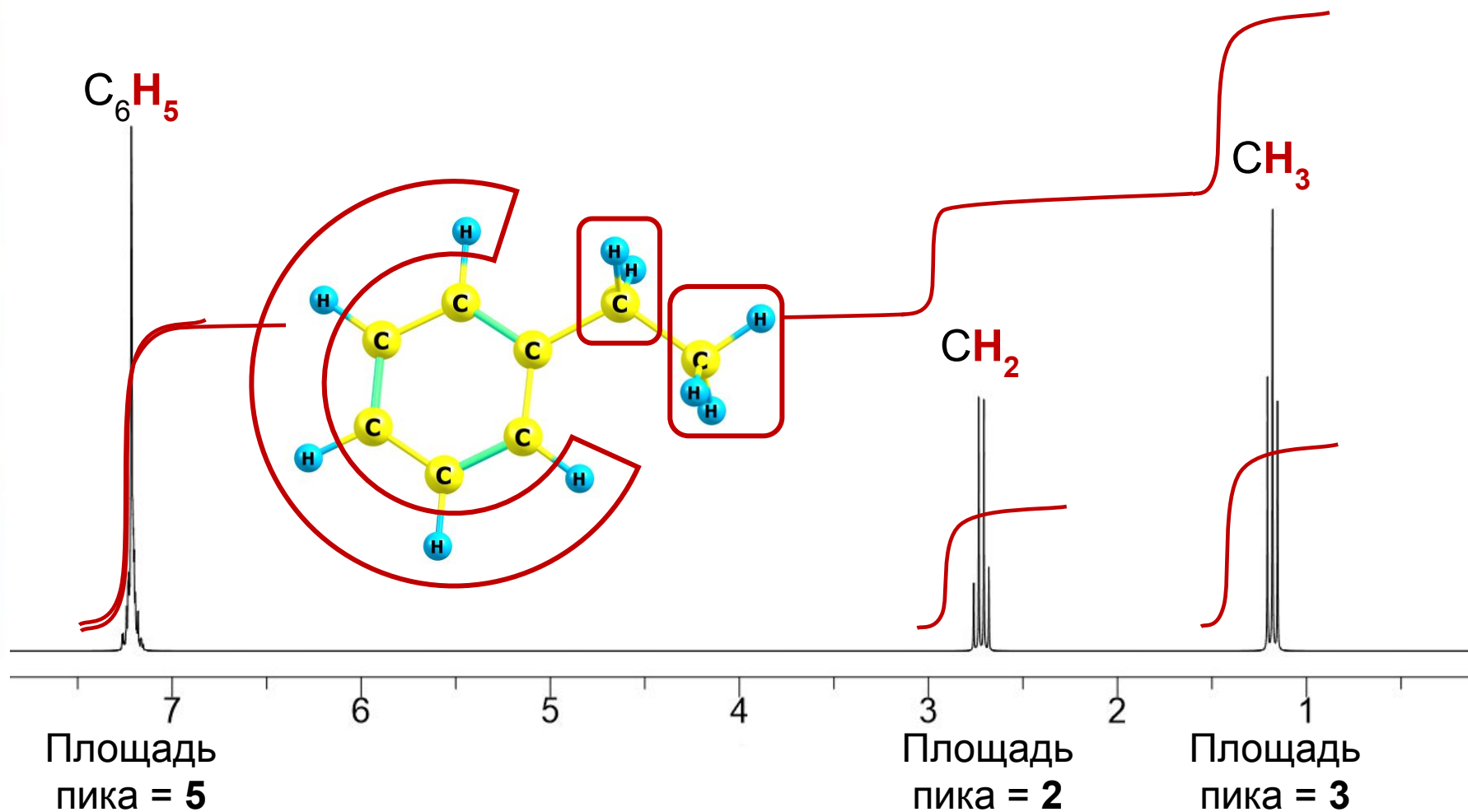
- химический сдвиг;
- мультиплетность сигнала – КСВВ;
- площадь сигнала резонанса.



ЯМР спектроскопия

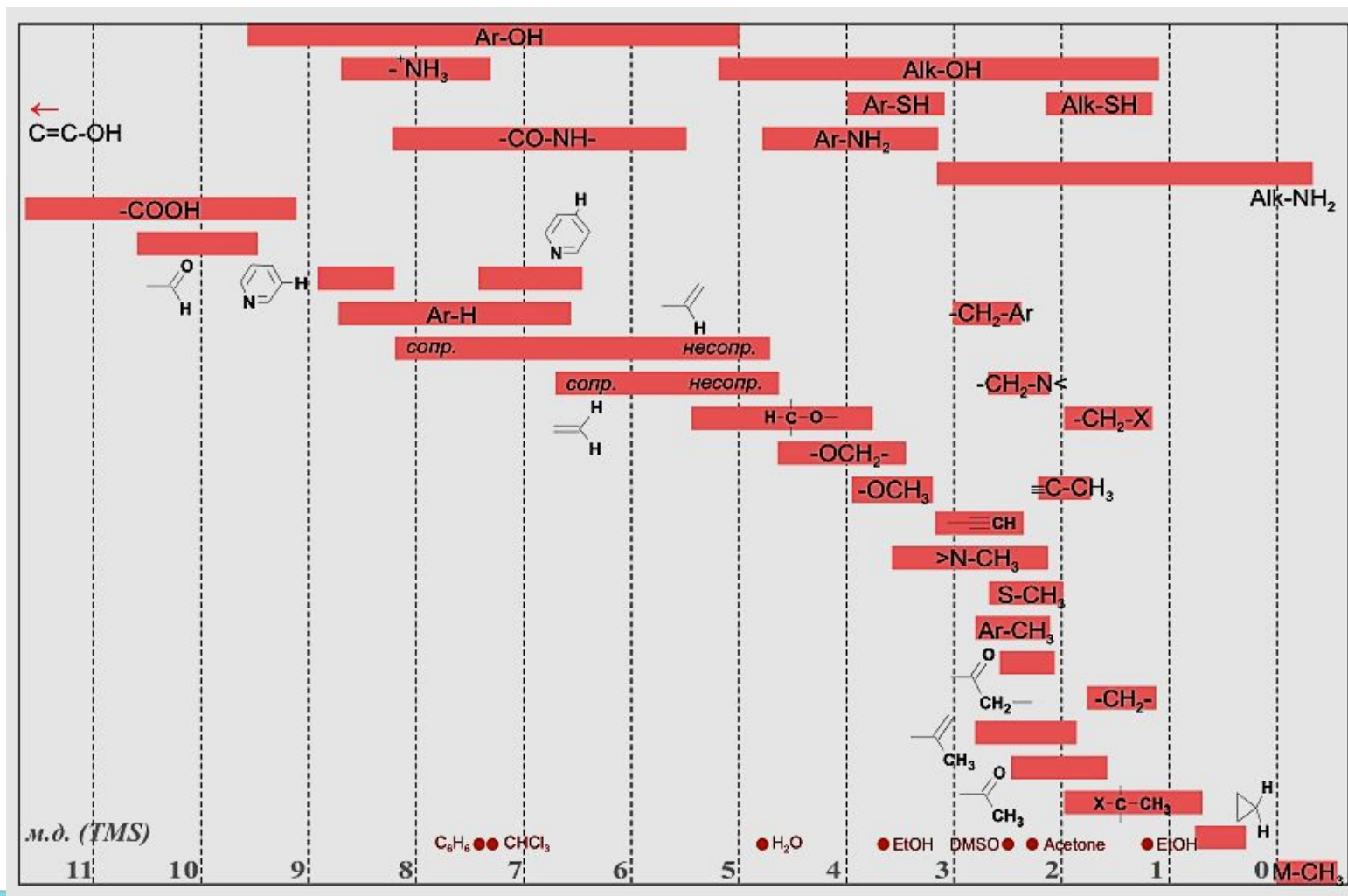


Метод **ПМР** применяется для установления структуры исследуемой молекулы.



ЯМР спектроскопия

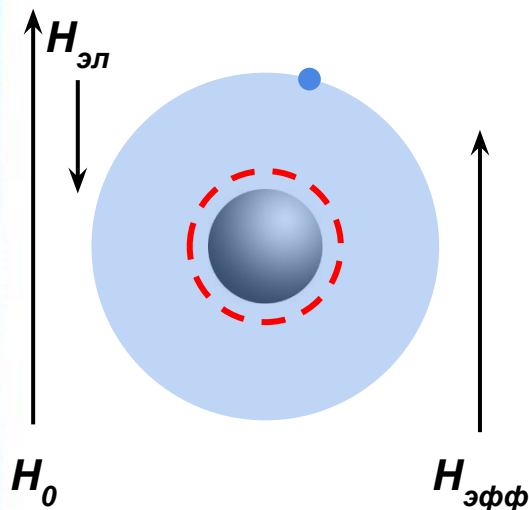
Химические сдвиги ^1H



ЯМР спектроскопия



Факторы, влияющие на величину химического сдвига



Ядро **экранировано** от полной напряженности приложенного магнитного поля.

Степень **экранирования** ядра атома водорода (протона) зависит от электронного эффекта других групп, присоединенных к тому же атому углерода.

На величину **химического сдвига** действуют:

- Индуктивный эффект заместителей
- Анизотропный эффект
- Межмолекулярные взаимодействия



Индуктивный эффект заместителей

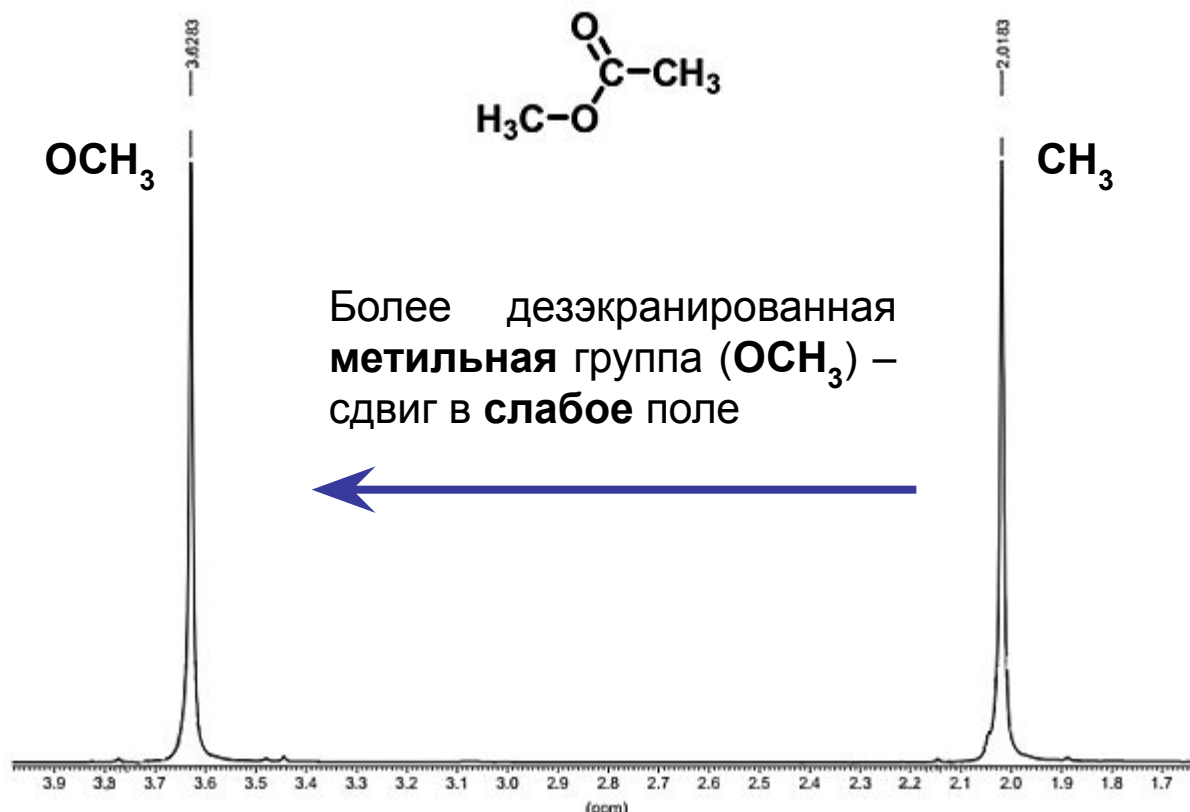
Электроотрицательные заместители **уменьшают** экранирование (сдвиг сигнала ПМР влево – в более **слабое** поле, в область **больших** значений δ).

Электроположительные заместители **увеличивают** экранирование (сдвиг сигнала ПМР вправо – в более **сильное** поле, в область **меньших** значений δ).

Соединение $\text{X}-\text{CH}_3$	$\text{H}-\text{CH}_3$	$\text{I}-\text{CH}_3$	$\text{Br}-\text{CH}_3$	$\text{HO}-\text{CH}_3$	$\text{F}-\text{CH}_3$
Электроотрицательность группы X	2,1	2,5	2,8	3,6	4,0
Химический сдвиг δ (м.д.) группы CH_3	0,2	2,2	2,7	3,4	4,3



Индуктивный эффект заместителей

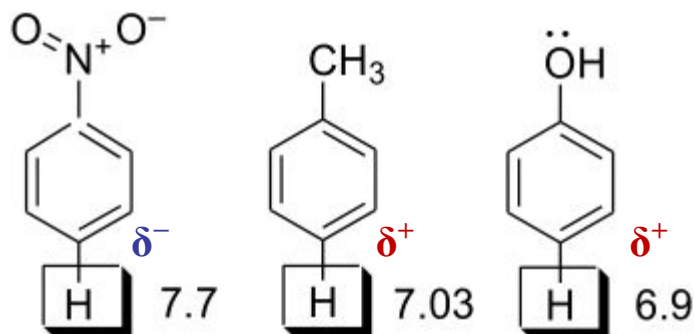


ЯМР спектр ^1H **ацетона**

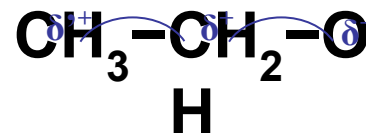


Индуктивный эффект заместителей

Сигнал *пара*-протонов в монозамещенных **бензолах** сдвигается в **слабые** поля под действием **электроноакцепторных** заместителей и – в **сильные** поля под действием **электронодоноров**.



Положение сигналов *орто*- и *мета*-протонов зависит не только от **электронной плотности** на соседнем атоме углерода и меняется не столь закономерным образом.



Химический сдвиг бензола 7.27 м.д.

ЯМР спектроскопия



Электроотрицательность атома углерода меняется в следующем ряду



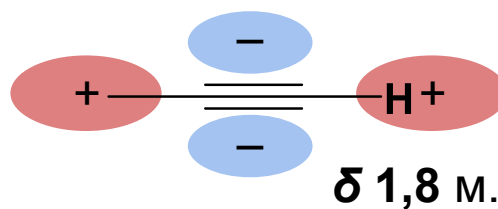
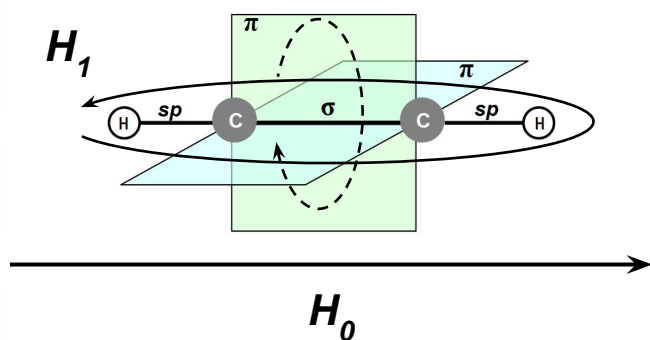
Можно было бы ожидать, что в ряду **этан** - **этилен** - **ацетилен**, протоны **ацетилена** будут наиболее **дезэкранированы**.

! ОДНАКО ЭТО НЕ ТАК !

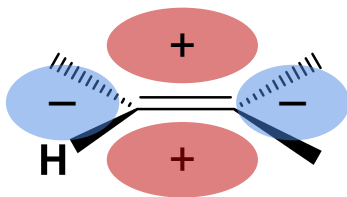
Протоны **ацетилена** наиболее **экранированы**: сигнал протона наблюдается при **1.8 м.д.**

Эта **«аномалия»** объясняется эффектом диамагнитной анизотропии – **экранирование** или **дезэкранирование** ядра в зависимости от ориентации молекулы по отношению к **внешнему** магнитному полю.

Анизотропный эффект

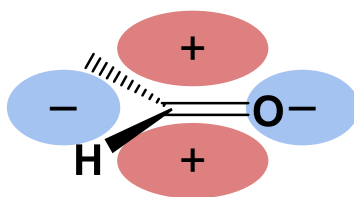


Д.
Зоны экранирования (+) и
дезэкранирования (-) в ацетилене

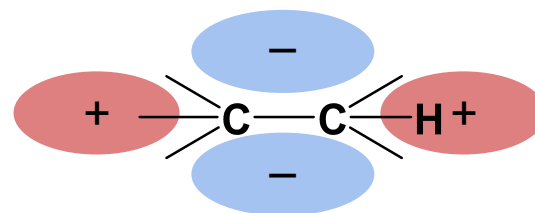


δ 5-7 м.д.

Д.
Зоны экранирования (+) и дезэкранирования (-) в
алкенах и альдегидах



δ 9-10 м.

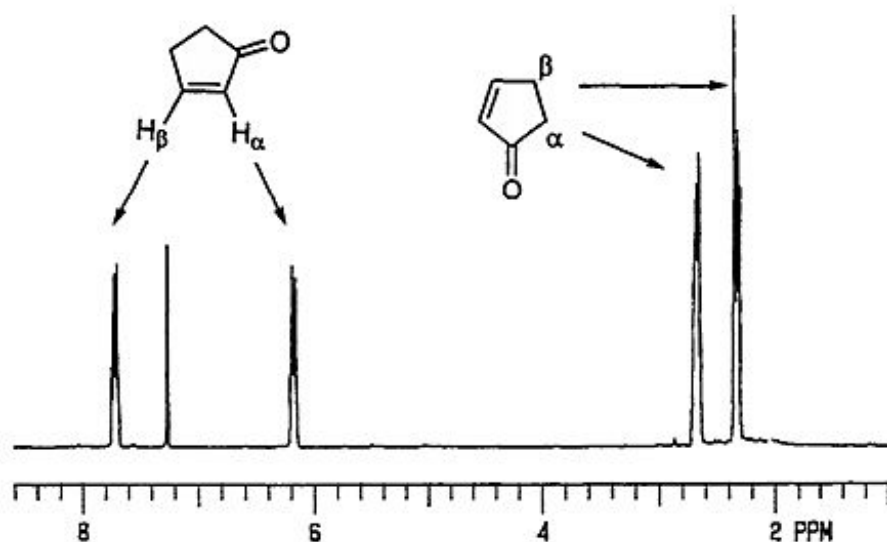


δ 1-2 м.

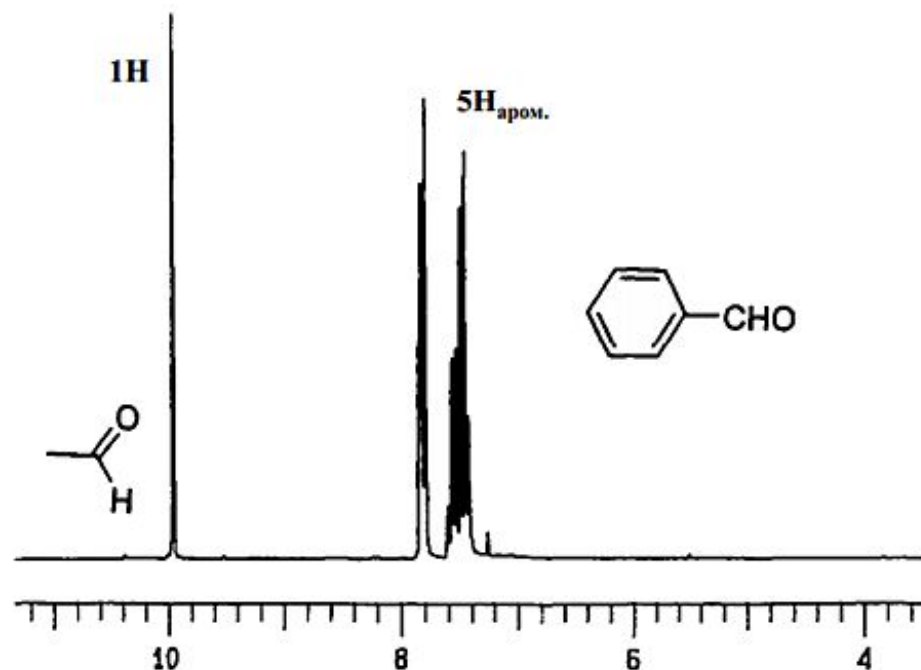
Д.
Зоны экранирования (+) и
дезэкранирования (-) в C—C связи

ЯМР спектроскопия

Анизотропный эффект



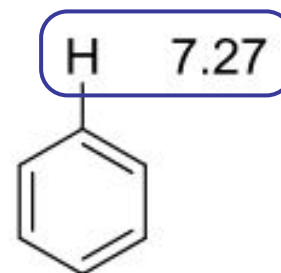
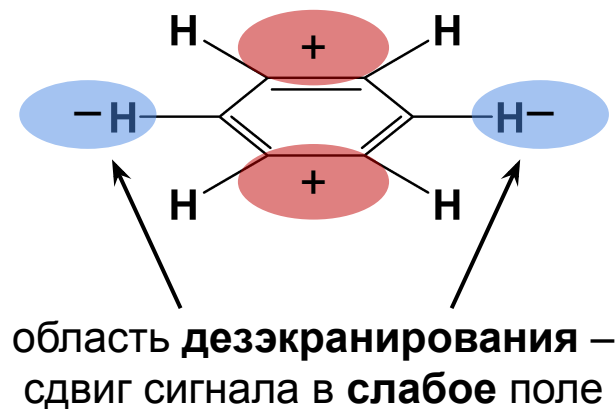
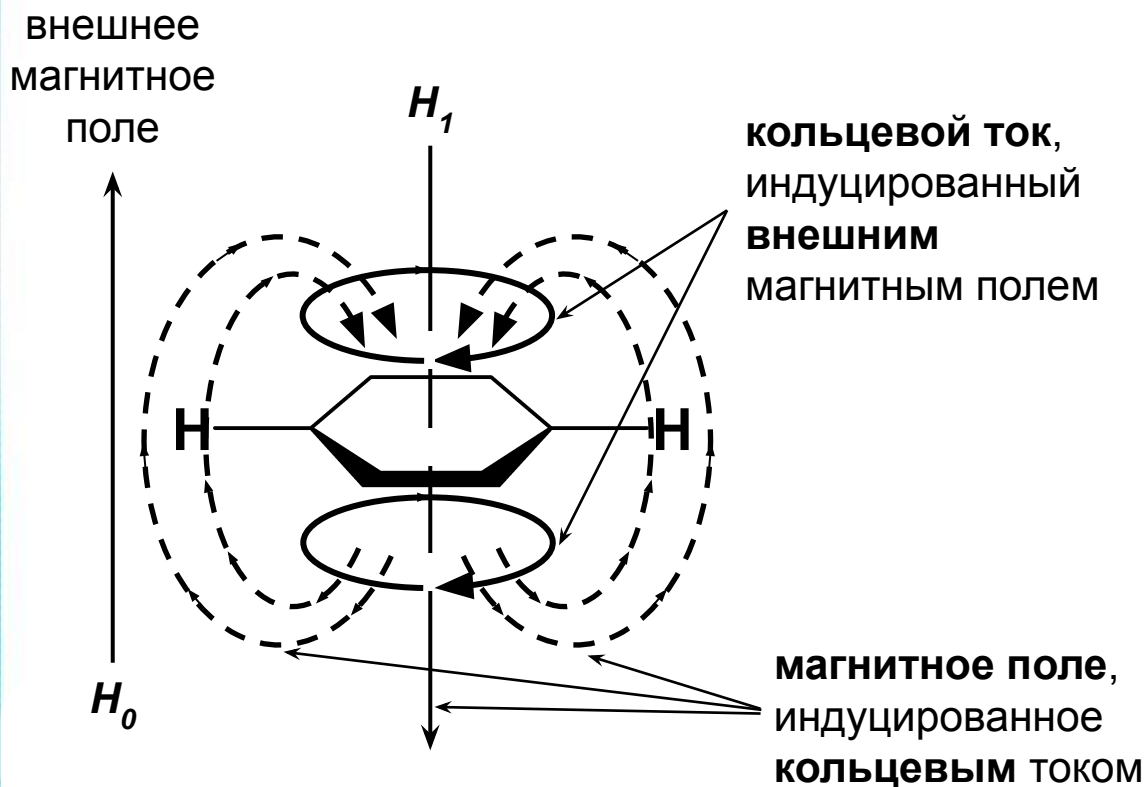
Спектр ЯМР ^1H *циклопентен-2-она*



Спектр ЯМР ^1H *бензальдегида*

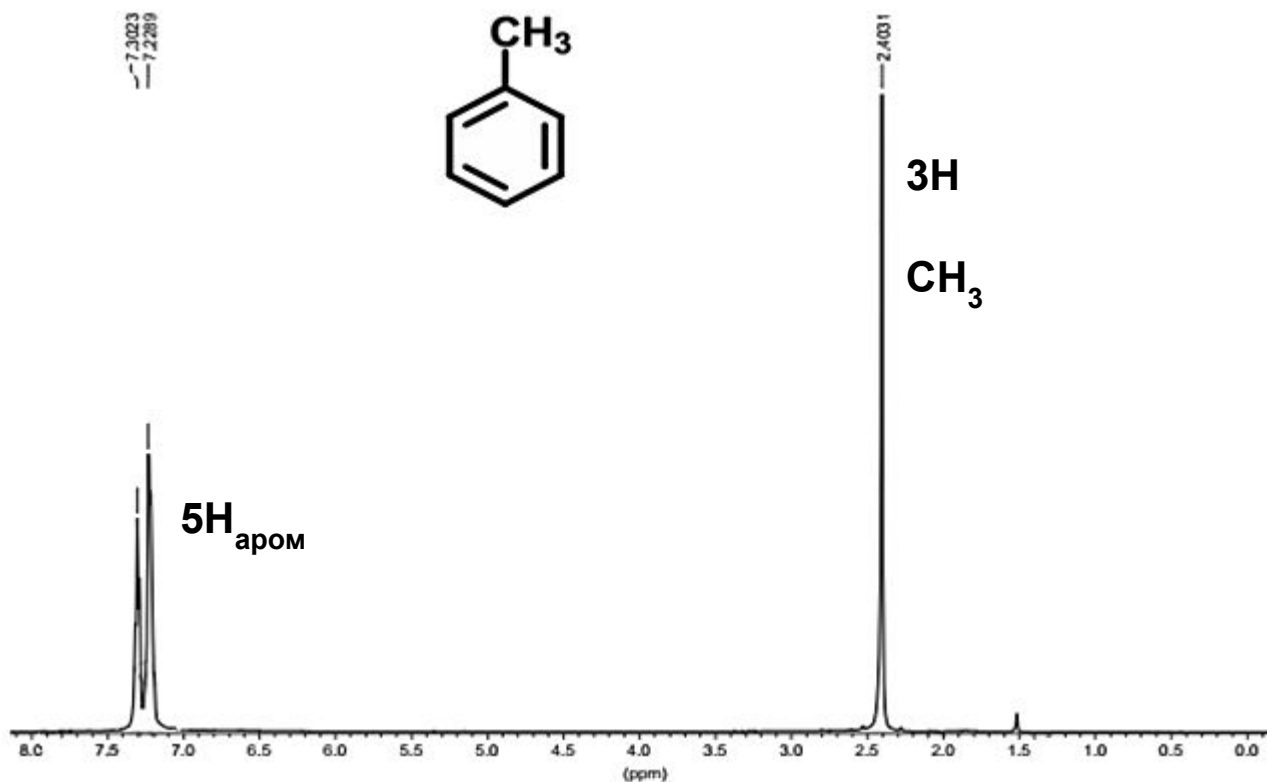
Анизотропный эффект

«эффект кольцевого тока»



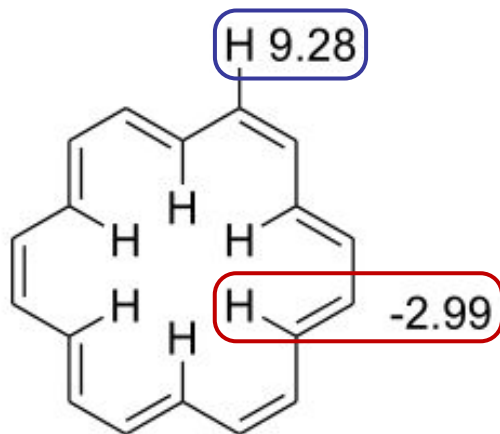


Анизотропный эффект «эффект кольцевого тока»

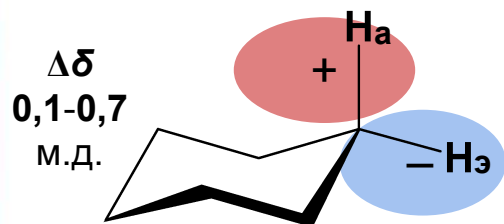


Спектр ЯМР ^1H *толуола*

ЯМР спектроскопия



[18]-аннулен



Анизотропный эффект

«эффект кольцевого тока»

При -60°C протоны **снаружи** кольца **[18]-аннулена** сильно **дезэкранированы**, а **внутри** кольца – **сильно экранированы**.

Анизотропным эффектом в той или иной степени обладают **все группы и связи**.

Анизотропия одинарной связи **C–C** обуславливает разницу в положении сигналов в спектре **аксиальных** и **экваториальных** протонов в **циклогексановых** системах при **низких** температурах.

Положение резонансного сигнала определяется совокупностью электронной плотности вокруг рассматриваемого протона и анизотропных эффектов соседних групп.

ЯМР спектроскопия

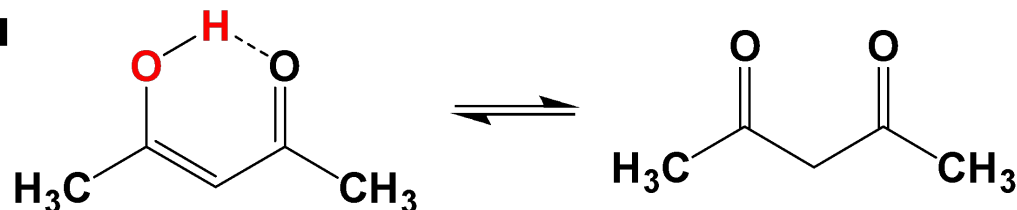


Межмолекулярные взаимодействия

Образование **водородной** связи приводит к **значительному** сдвигу сигналов протонов в **слабые** поля.

$$\delta (\text{OH}) = \mathbf{15,5} \text{ м.д.}$$

При образовании **межмолекул** резонансных сигналов групп **концентрации** раствора.



Растворитель при взаимодействии с **иссг ацетилацетон** твом также оказывает **влияние** на **экранирование** рассматриваемых ядер.

Чем больше **полярность** **растворителя**, тем **сильнее** **дезэкранирующий** эффект.

Эффекты **растворителя** особенно **значительны**, если **межмолекулярные** взаимодействия в растворе приводят к образованию **специфических комплексов**.



Факторы, влияющие на величину КССВ

Величина **КССВ** зависит от нескольких **факторов**:

- относительное **расположение взаимодействующих ядер**;
- **число разделяющих их связей**:

Спин-спиновое взаимодействие **обычно не наблюдается** между протонами, разделенными более чем **тремя простыми связями**.

- **геометрия молекулы**:

ЯМР ^1H на сегодняшний день является наиболее информативным методом для идентификации ***цис*-** и ***транс*-**изомерных **алкенов**:

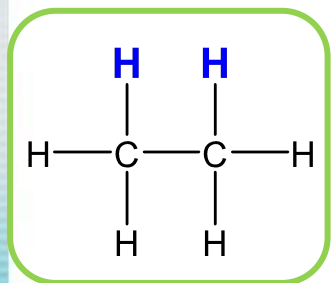
Константы спин-спинового *транс*-взаимодействия, всегда больше, чем соответствующие *цис*-константы.

ЯМР спектроскопия

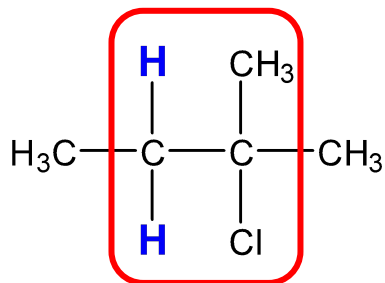


Задание:

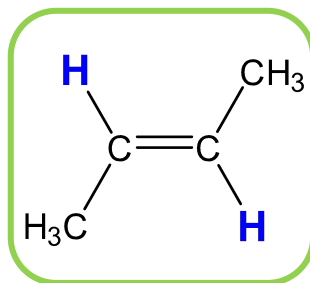
Укажите для каждого из следующих соединений, одинаковы ли химические сдвиги **выделенных протонов**?



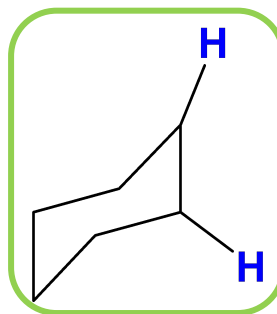
(1)



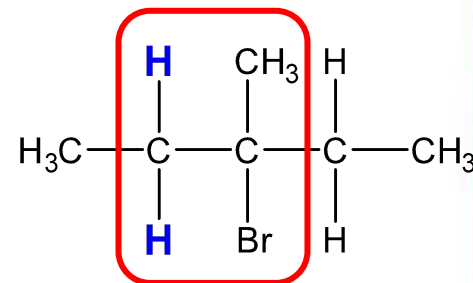
(2)



(3)



(4)

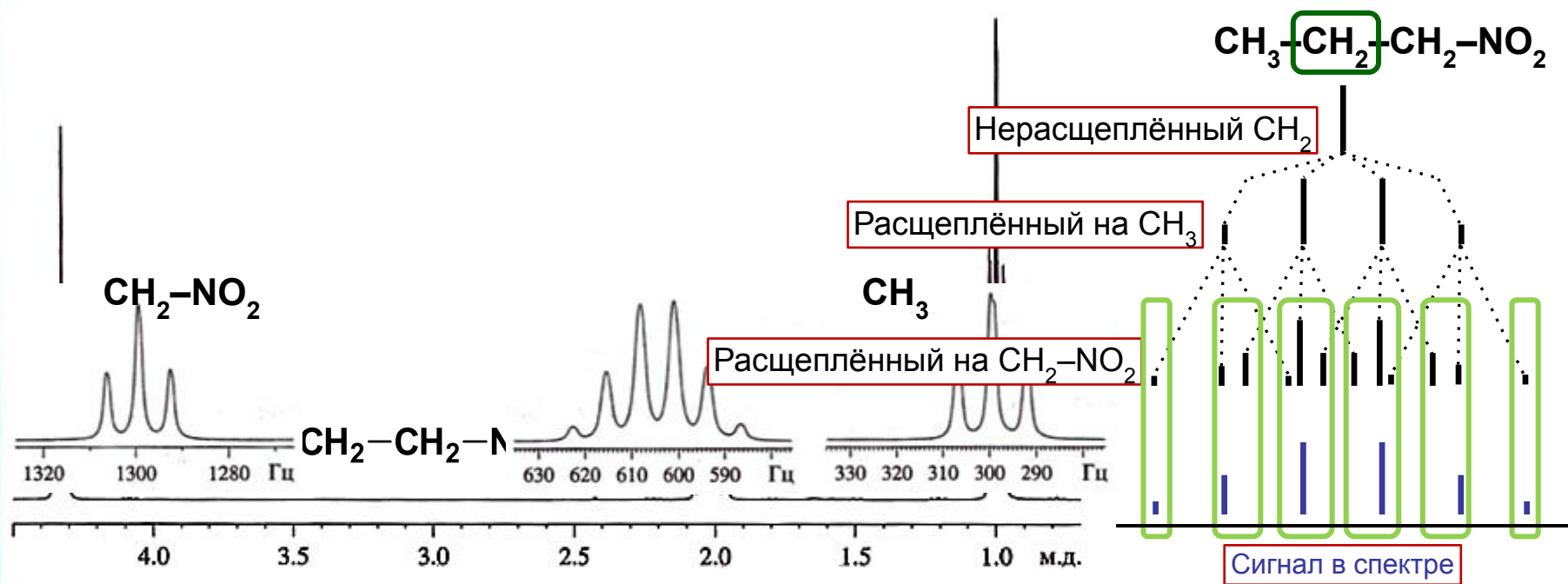


(5)

ЯМР спектроскопия

Задание:

Интерпретировать спектр ЯМР ^1H **1-нитропентана** (мультиплеты в спектре).



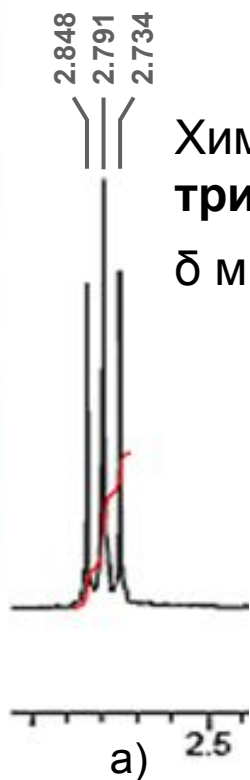
Спектр ЯМР ^1H **1-нитропентана**

ЯМР спектроскопия



Расчет химического сдвига мультиплетов

Пример. На слайде представлены сигналы из ПМР-спектров: а) триплет б) дублет, в) мультиплет. Как указать в описании спектра их **химические сдвиги**?



Химический сдвиг
триплета:

δ м.д. = **2.79** м.д.



Расчет химического
сдвига **дублета:**

$$\delta \text{ м.д.} = (7.776 + 7.768)/2 = 15.544/2 = \mathbf{7.77 \text{ м.д.}}$$



Химический сдвиг
мультиплета:

(область ХС)

δ м.д. = **7.17–7.21** м.д.

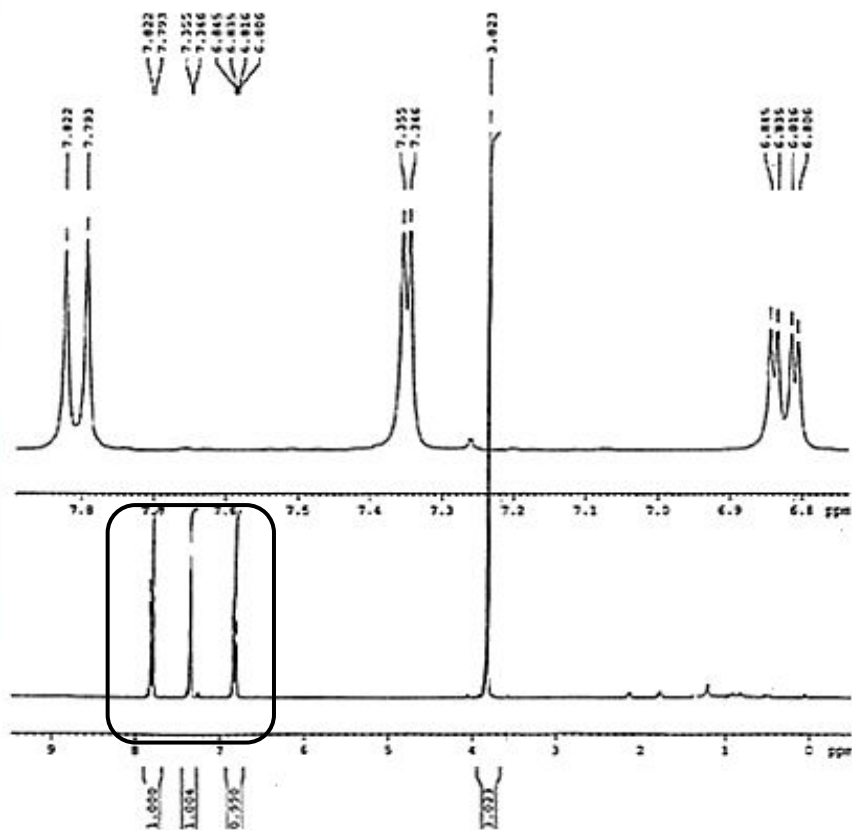


ЯМР спектроскопия



Задание:

Объяснить происхождение сигналов в спектре ^1H **4-иод-3-нитроанизола** (растворитель CDCl_3 , частота прибора **300** МГц).

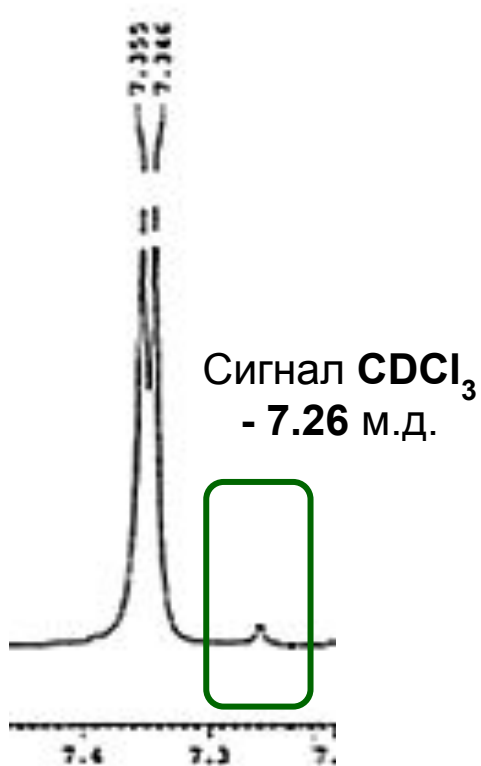


Этапы интерпретации спектра:

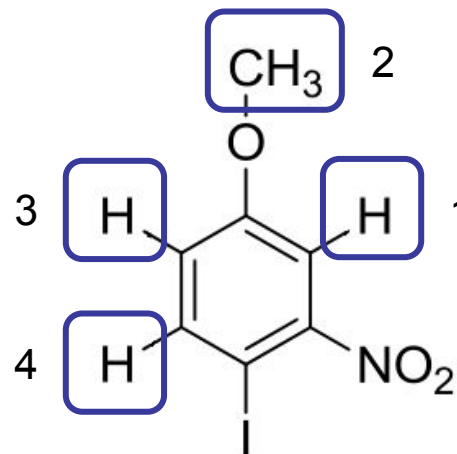
1. Сигнал от растворителя
2. Определение количества групп неэквивалентных протонов.
 - Отнесение однозначных сигналов
 - Отнесение неоднозначных сигналов
3. Отнесение сигналов
4. Полное описание спектра

ЯМР спектроскопия

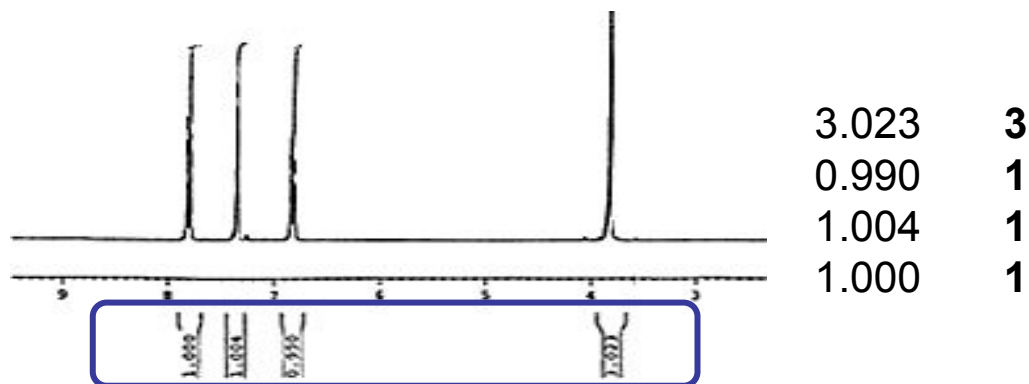
1. Сигнал растворителя



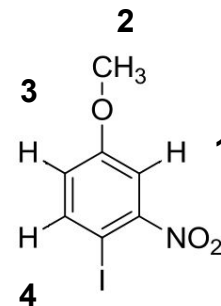
2. Количество групп неэквивалентных протонов — 4



В спектре должны наблюдаться **четыре** сигнала с относительной интенсивностью **3:1:1:1**.



ЯМР спектроскопия



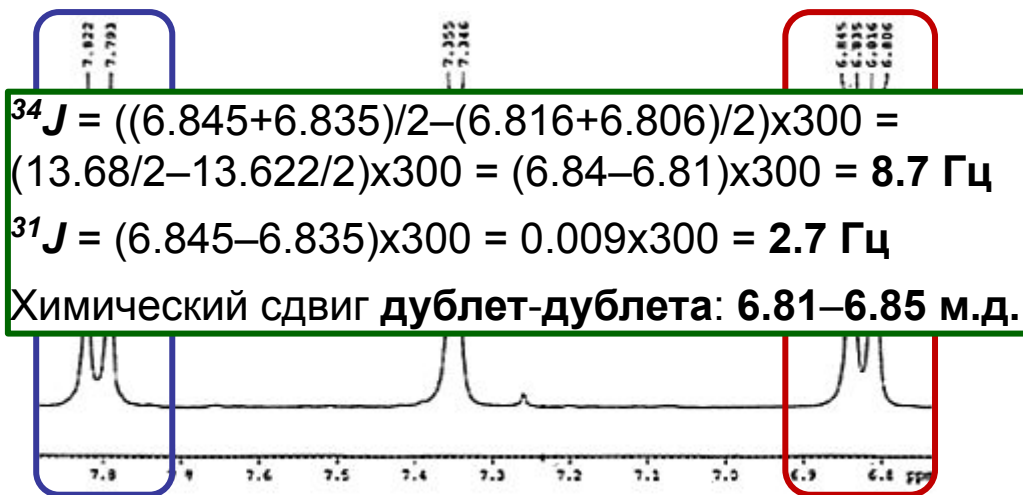
3. Отнесение сигналов.

- Сигнал от протонов **метокси**-группы наблюдается в виде синглета в области **3.82** м.д.
- Отнесение оставшихся сигналов **не столь однозначно**.

Протон № 4 является наиболее **дезэкранированным** (электроноакцепторное влияние соседнего атома **иода**). Его сигнал должен наблюдаться в виде **дублета** с $J \sim 8$ Гц.

Протон № 3 должен быть наименее **дезэкранированным**, В области **6.81–6.84** имеется **мультиплет** (специальное название «**дублет-дублетов**»).

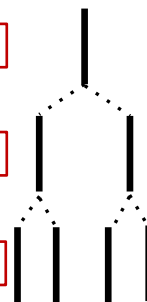
дублет 7.81 м.д.
 $J = 8.7$ Гц



Нерасщеплённый 3

Расщеплённый на 4

Расщеплённый на 1



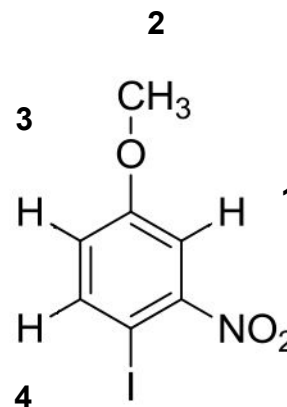
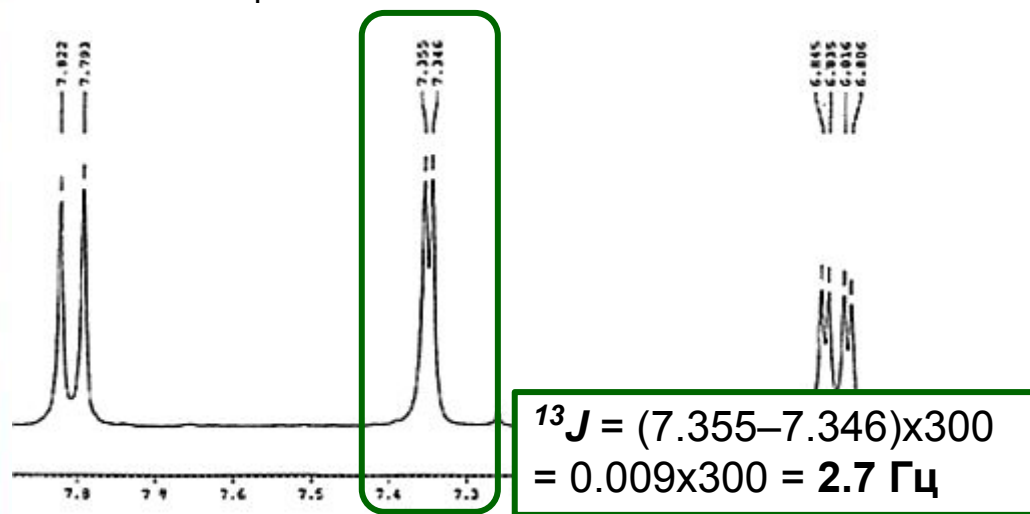
При описании **дублет-дублетов** указывают **две** константы спин-спинового взаимодействия.

ЯМР спектроскопия



3. Отнесение сигналов.

Сигнал **протона № 1** теоретически должен наблюдаться в виде **синглета**. Однако вследствие дальнего взаимодействия с **протоном №3** в спектре имеется узкий дублет с $J = 2.7$ Гц.

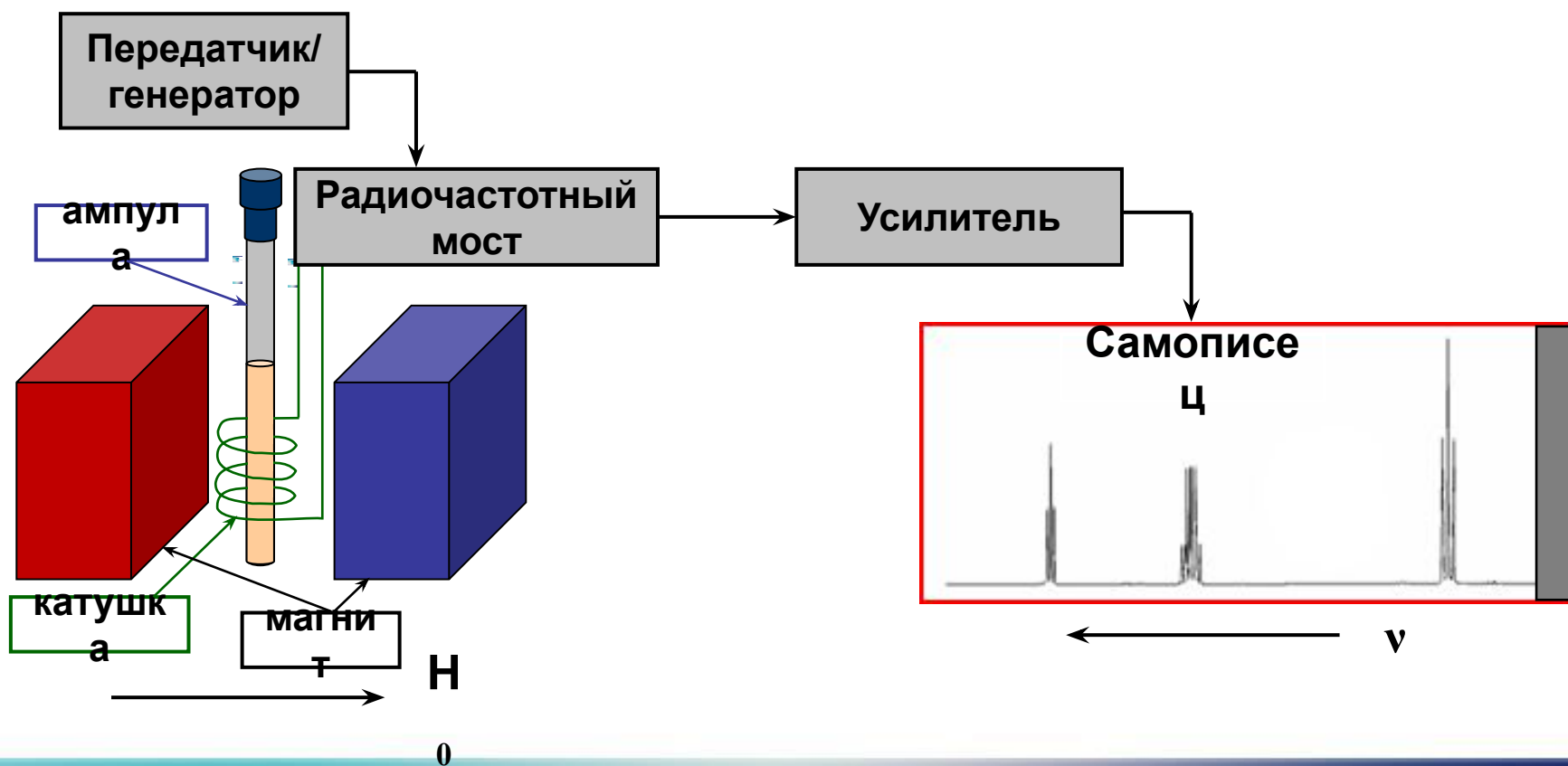


4. Полное описание спектра.

Спектр ^1H , CDCl_3 , δ м.д: с. 3.82 (3H), д.-д. 6.81–6.85 м.д., $J = 8.7$ Гц, $J = 2.7$ Гц (1H); д. 7.35, $J = 2.7$ Гц (1H); д. 7.81, $J = 8.7$ Гц (1H).

ЯМР спектроскопия

Устройство ЯМР спектрометра – непрерывная развертка



ЯМР спектроскопия

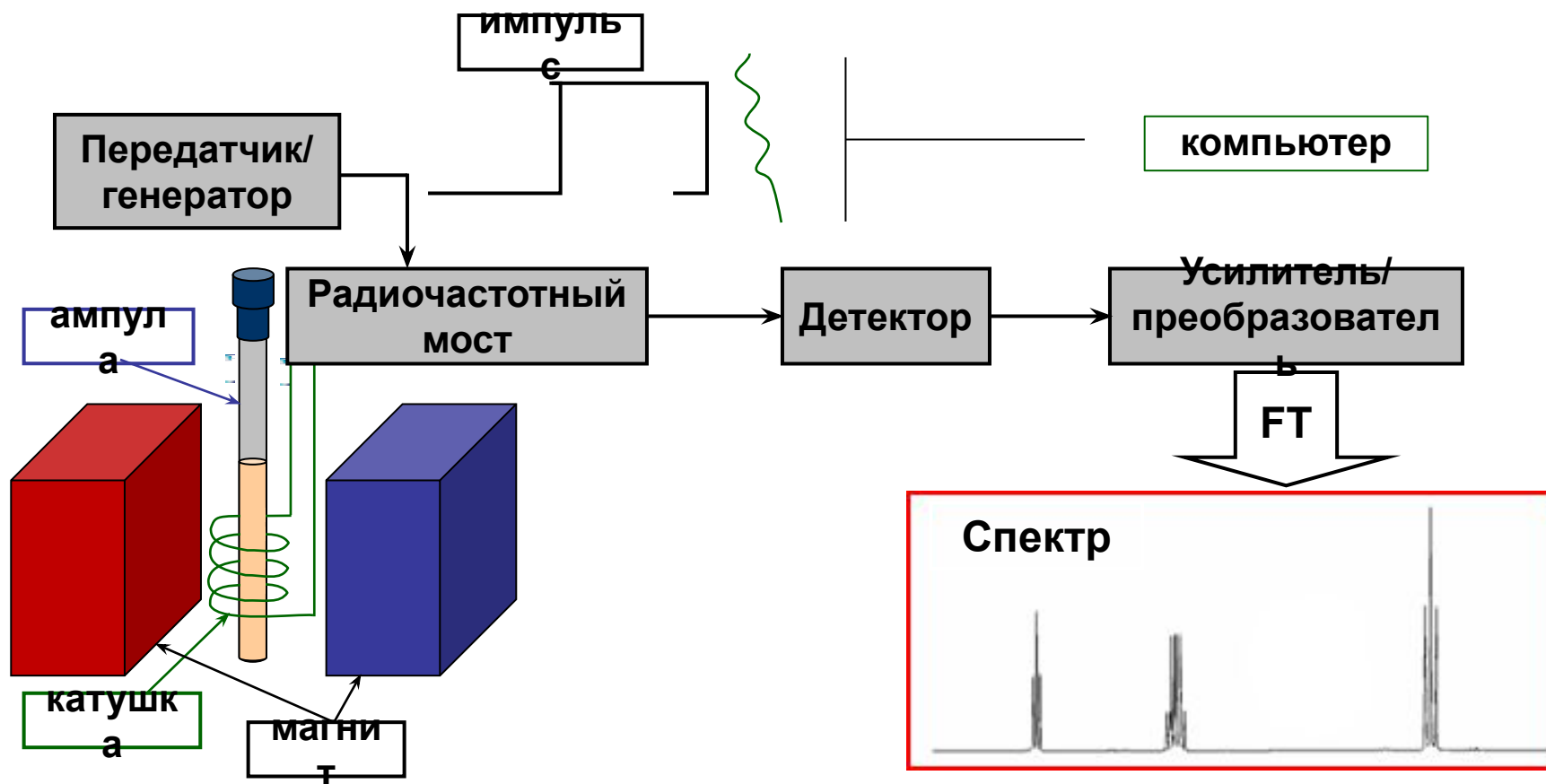


Схема эксперимента ЯМР



ЯМР спектроскопия

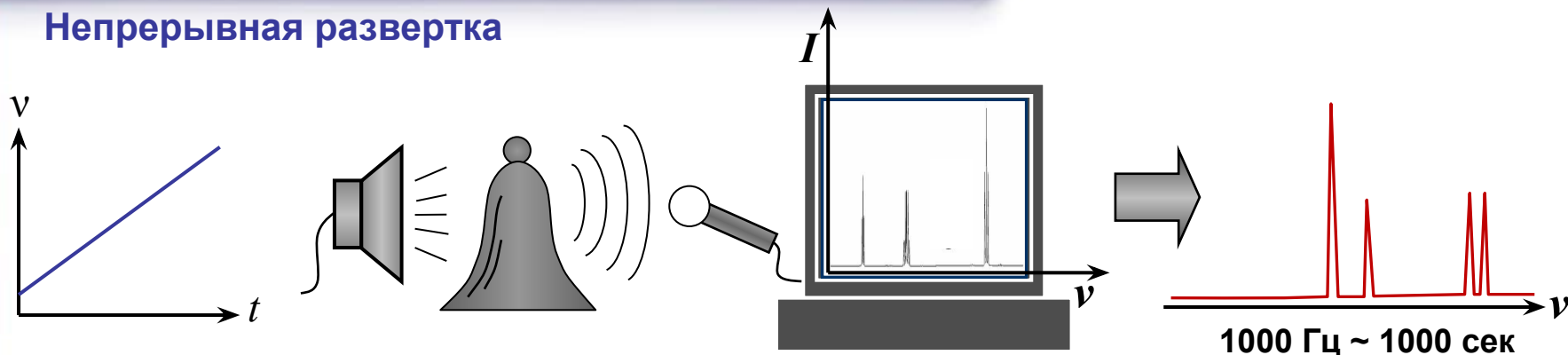
Схема импульсного эксперимента ЯМР



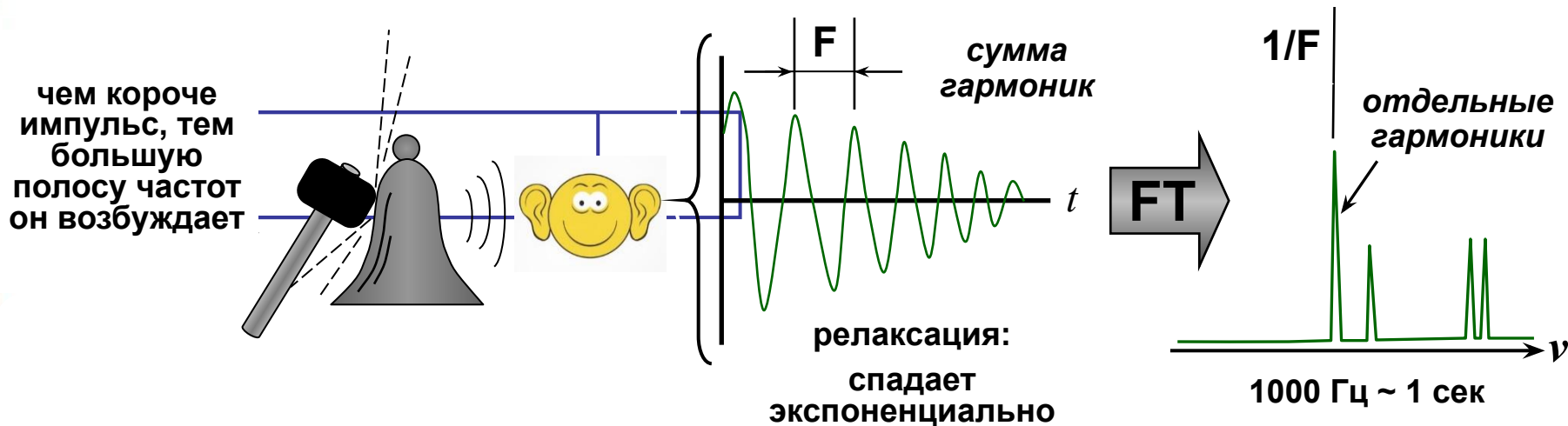
ЯМР спектроскопия

Классический и импульсный ЯМР

Непрерывная развертка



Импульсный метод





Импульсный эксперимент ЯМР



*Р. Эрнст осуществляет один из **первых** импульсных экспериментов ЯМР в 1956 году.*

ЯМР спектроскопия



Компьютер

Управляющая стойка

Магнит ЯМР

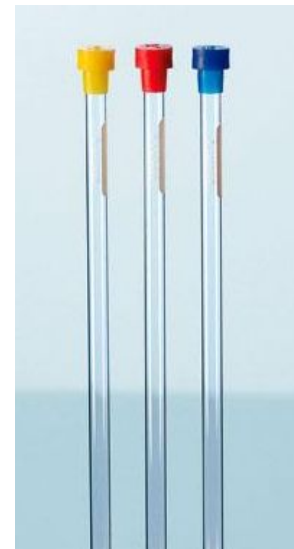
ЯМР спектроскопия



Для исследования с помощью ЯМР спектроскопии, как правило, вещество растворяют в **подходящем растворителе**.

Для анализа необходимо ~ **5-20** мг образца.

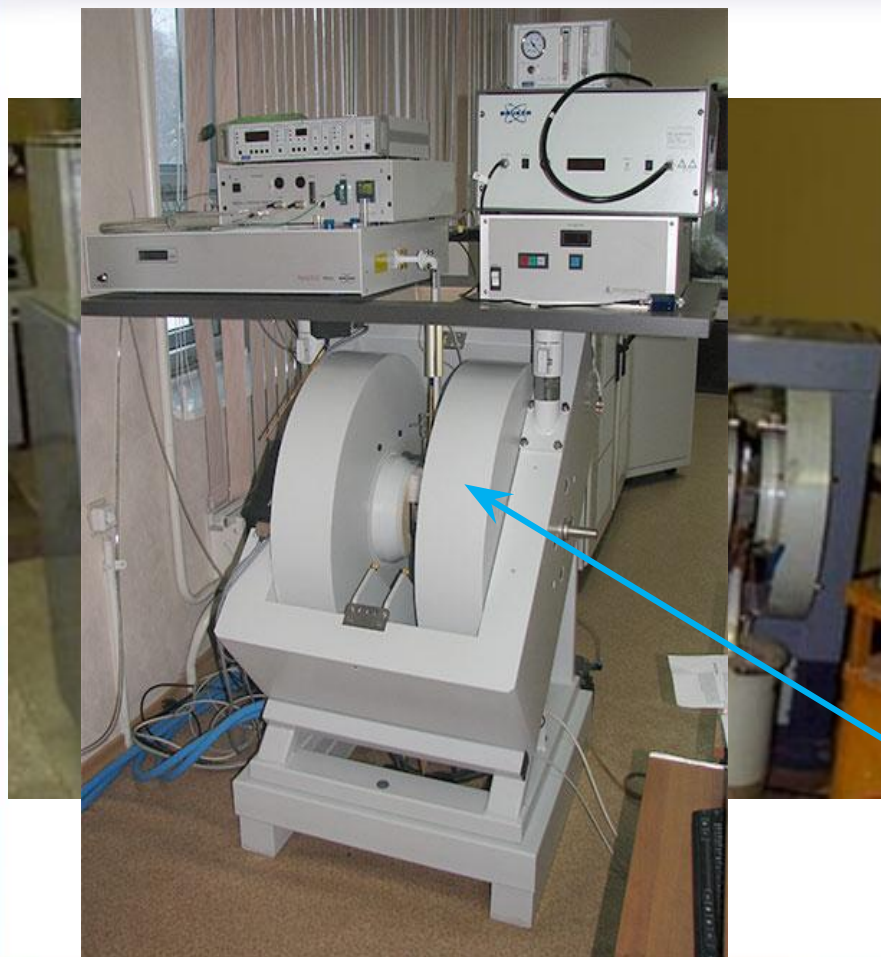
Приготовленный раствор помещают в **ампулу** объемом ~ 0.5 мл и диаметром 5 мм.



Выбор растворителя определяется **растворимостью** анализируемого вещества и наиболее полным **разделением** сигналов резонанса **вещества** и **растворителя**, если последний содержит ядра, по которым проводится регистрация спектра ЯМР.

Выбор стандарта зависит от регистрируемого ядра.

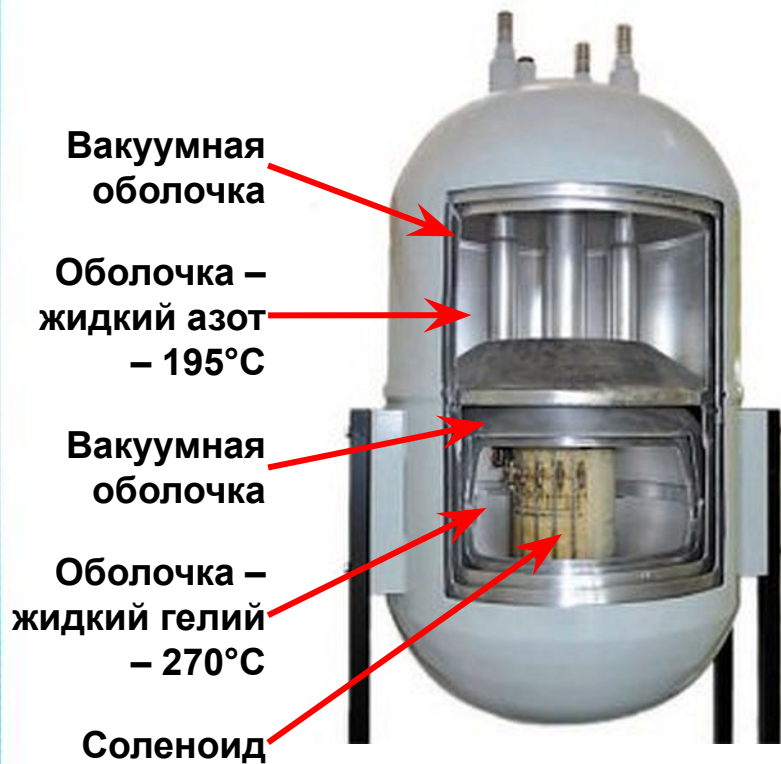
ЯМР спектроскопия



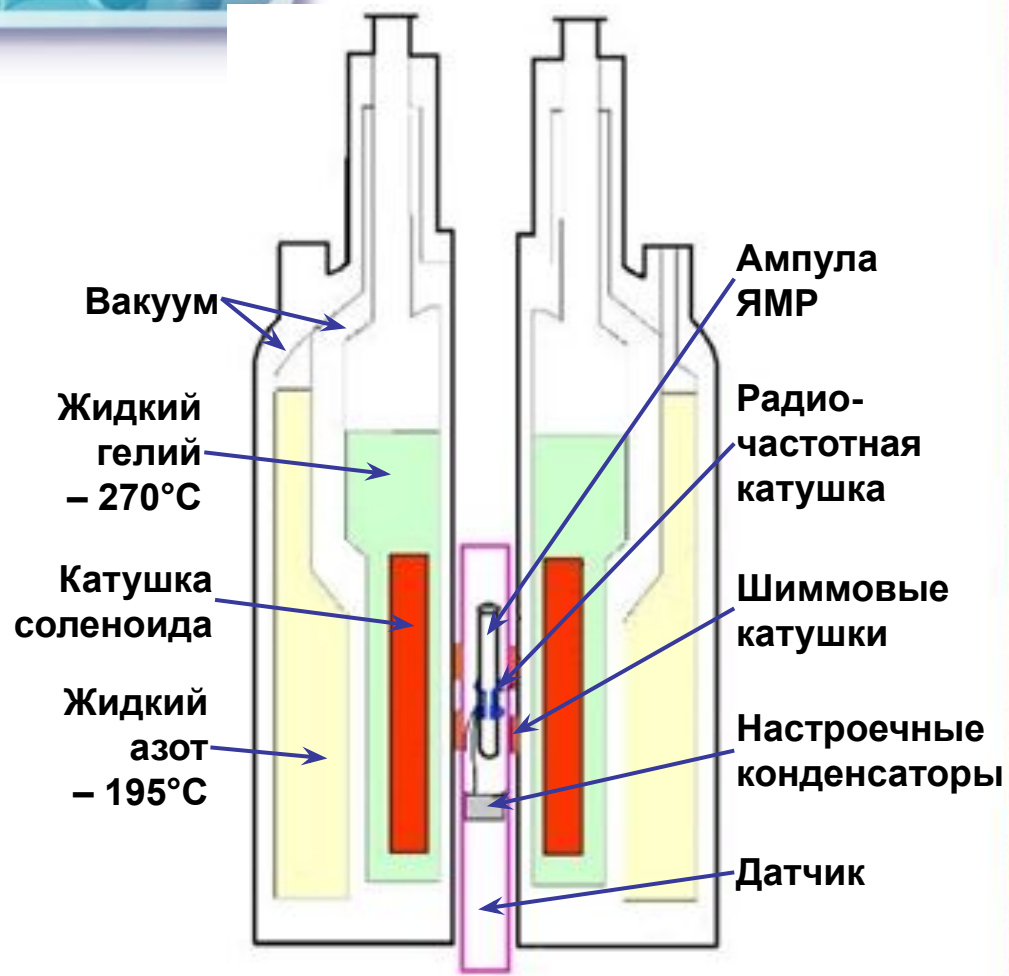
Соленоид



ЯМР спектроскопия



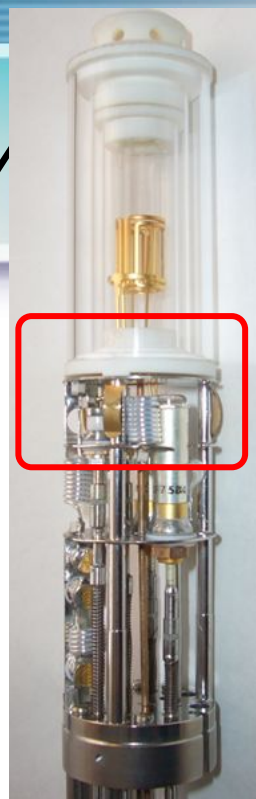
Сверхпроводящий магнит
ЯМР-спектрометра в разрезе



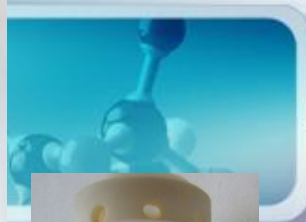
ЯМР спектроскопия



Магнит ЯМР

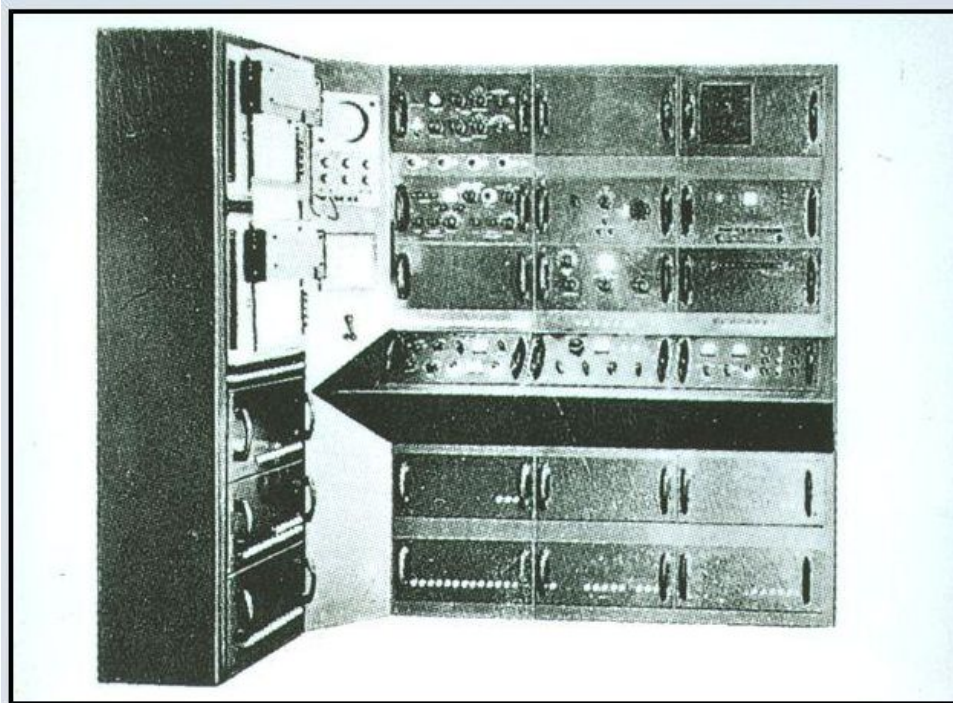


Датчик ЯМР



Ампула ЯМР

ЯМР спектроскопия



Первый серийный спектрометр ЯМР



Современный спектрометр ЯМР

ЯМР спектроскопия



Современный спектрометр ЯМР

ЯМР спектроскопия



Магниты ЯМР-спектрометров ИриХ СО РАН

ЯМР спектроскопия



ЯМР спектроскопия



Настольные спектрометры ЯМР

Исследователи из Национального Института Материаловедения Японии (NIMS), RIKEN, компаний Kobe Steel и JEOL RESONANCE разработали **самый мощный** на настоящий момент ЯМР-спектрометр, рабочая частота которого составляет 1020 МГц.



ЯМР спектроскопия



Современный томограф

Инструментальные методы анализа



Вопросы к лекции:

1. Факторы, влияющие на величину химического сдвига?
2. Как проявляется индуктивный эффект заместителей в спектрах ЯМР ^1H ?
3. Какое влияние на химический сдвиг оказывают анизотропные группы?
4. Как проявляются в спектрах ЯМР ^1H внутри- и межмолекулярные водородные связи?
5. Эффекты растворителей в ЯМР-спектроскопии?
6. Факторы влияющие на значения КССВ?
7. Устройство ЯМР спектрометра?
8. Различие импульсного эксперимента ЯМР от эксперимента с разверткой по частоте?

Инструментальные методы исследования органических веществ

