

C8953  
NMR strukturní analýza  
seminář

Informace o výuce + 1D  $^1\text{H}$ -NMR

Martin Novák, Jan Novotný

323460@mail.muni.cz, 176003@mail.muni.cz

2. března 2016

# Informace o výuce

## Zápočet:

- ▶ Max. 2 neomluvené neúčasti
- ▶ Úspěšně napsaná půlsestrální písemná práce (spektra+teorie)
- ▶ Úspěšně odevzdaný projekt
- ▶ Úspěšně vyřešená spektra závěrečné úlohy

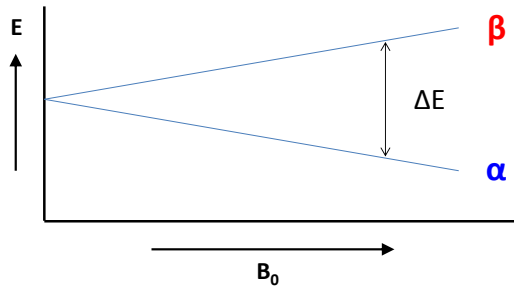
## Studijní materiály:

<https://is.muni.cz/auth/el/1431/jaro2016/C8953/um>

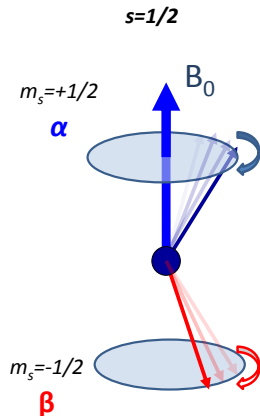
## Odpovědníky:

<https://is.muni.cz/auth/el/1431/jaro2016/C8953/odp>

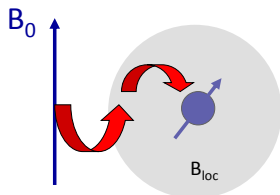
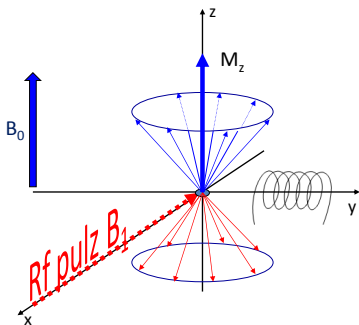
# Rozštěpení energetických hladin



$$N_\alpha > N_\beta$$



# Chování jaderného spinu po iradiaci RF pulzem



$B_0$  indukuje lokální mag. pole  $B_{loc}$ , které působí proti  $B_0$

Jaderné stínění

Precesní frekvence:

Precesní frekvence ovlivněna stíněním jádra:

Chemický posun:

Definice relativní škály chemického posunu:

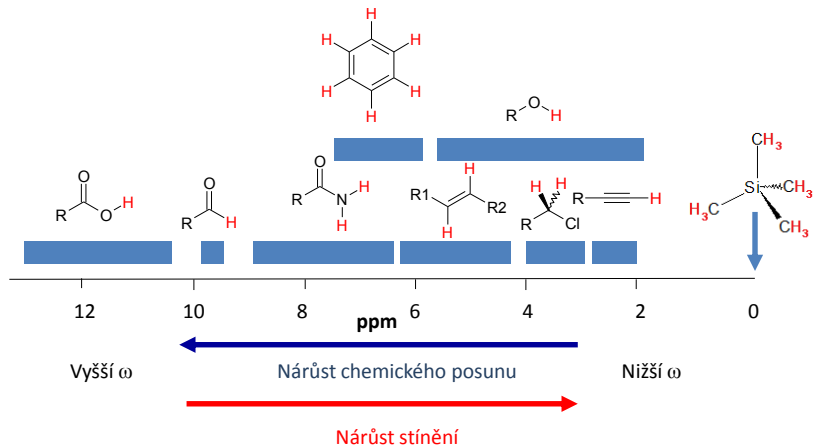
$$\omega = -\gamma B_0$$

$$\omega = -(1+\sigma)B_0$$

$$\delta = \omega - \omega_{ref}$$

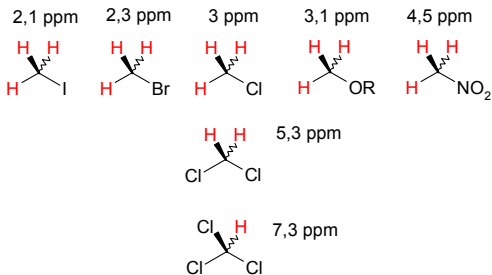
$$\delta = (\omega - \omega_{ref})/\omega_{ref} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

# Charakteristické intervaly hodnot chemických posunů



# Trendy v posunech

- ▶ Elektronegativita, indukční a mezomerní efekty substituentů
- ▶ Hybridizace
- ▶ Relativní pozice vůči kruhu, dvojité vazbě



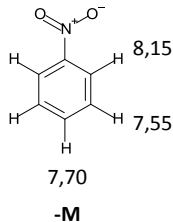
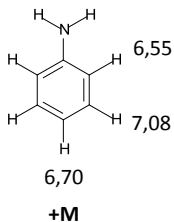
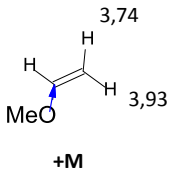
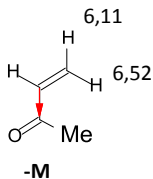
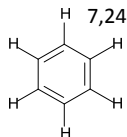
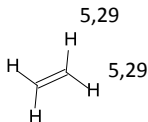
## Substituenty s -I efektem

=N<sup>+</sup>R<sub>2</sub>>-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>>-NO<sub>2</sub>>-NR<sub>2</sub>  
-SO<sub>2</sub>R>-SO<sub>3</sub>>-SOR>-SR  
-F>-OR>-NR<sub>2</sub>>-CR<sub>3</sub>  
-F>-Cl>-Br>-I  
≡N>=NR>-NR<sub>2</sub>  
-C≡CH>-CH=CH<sub>2</sub>>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

## Substituenty s +I efektem

-N-R>-O->S-  
-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>>-CH<sub>3</sub>  
kovy

# Mezomerní efekt



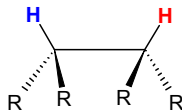
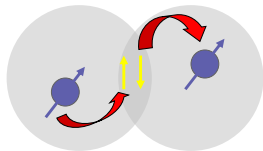
## Substituenty s +M efektem:

-F, -Cl, -Br, -I, -OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -SH, -SR

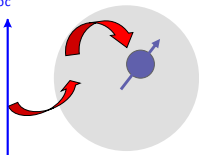
## Substituenty s -M efektem:

-CH=O, -RC=O, -C(OH)=O, -C(OR)=O, -C(NH<sub>2</sub>)=O, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -C≡N

# Spin-spinová interakce, $J$ -coupling

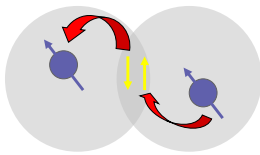


$B_{loc}$



H

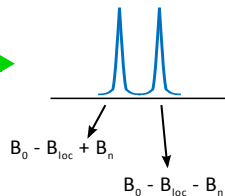
$B_0 - B_{loc}$



H

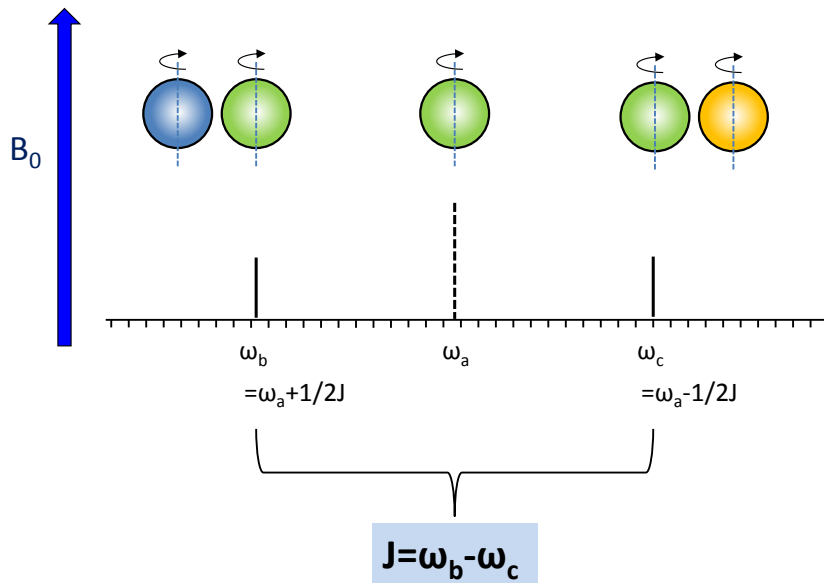
H

Jádro H: spin  $\alpha \rightarrow -B_n$   
spin  $\beta \rightarrow +B_n$

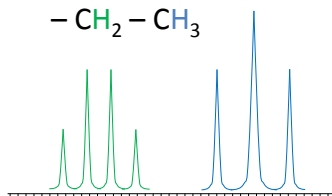




# Interakční konstanta $J$



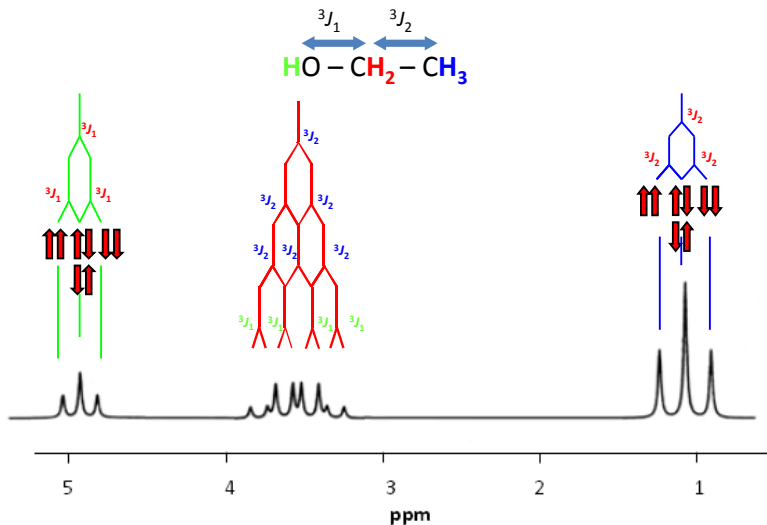
# Interakční konstanta $J$



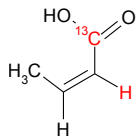
- ▶ Pro multiplicitu signálu jádra I se spinem  $1/2$  platí:  
 $m = n + 1$ ,  $n =$  počet interagujících jader s jádrem I
- ▶ Intenzita čar multipletu se řídí Pascalovým trojúhelníkem

			1			
		1		1		
	1		2		1	
	1	3		3		1
	1	4	6	4	1	
1	5	10	10	5	1	

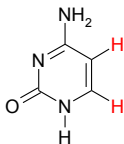
# 1D $^1\text{H}$ NMR spektrum



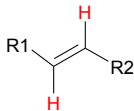
# Hodnoty $J$ -interakčních konstant



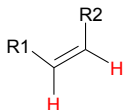
$${}^2J_{CH} = 3.1 \text{ Hz}$$



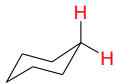
$${}^3J_{HH} = 12 \text{ Hz}$$



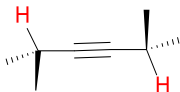
$${}^3J_{HH} = 13 - 18 \text{ Hz}$$



$${}^5J_{HH} = 7 - 12 \text{ Hz}$$



$${}^2J_{HH} = -12,5 \text{ Hz}$$



$${}^5J_{HH} = 2 - 3 \text{ Hz}$$



$${}^1J_{CH} = 125 \text{ Hz}$$

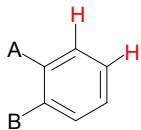


$${}^1J_{CH} = 160 \text{ Hz}$$

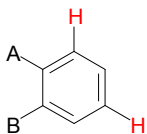


$${}^1J_{CH} = 250 \text{ Hz}$$

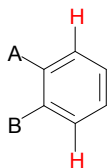
# Hodnoty $J$ -konstant - trendy



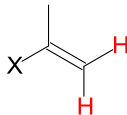
$${}^3J_{HH} = 7,5 \text{ Hz}$$



$${}^4J_{HH} = 1,5 \text{ Hz}$$



$${}^5J_{HH} = 0,7 \text{ Hz}$$



X=	Li	H	Cl	OMe	F
${}^2J_{HH}$ (Hz)	7,1	2,5	-1,4	-2,0	-3,2

# 1D $^1\text{H}$ NMR spektroskopie

- ▶ nejrychleji naměřené, nejvyšší citlivost
- ▶ u komplikovanějších systémů obtížná interpretace

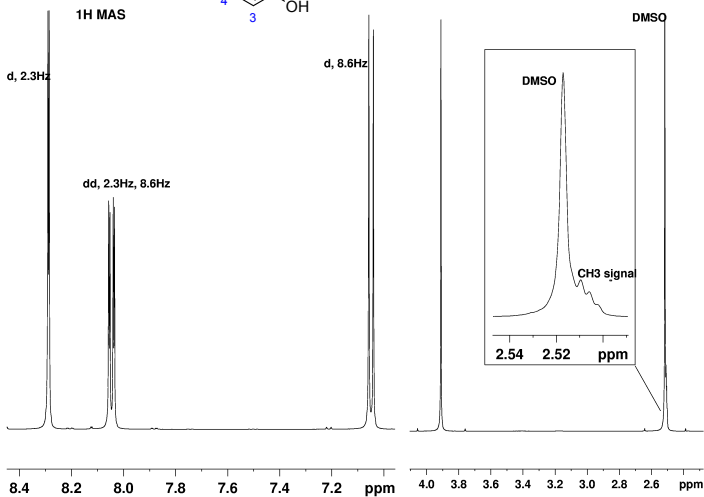
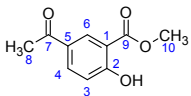
## Všímáme si:

- ▶ polohy signálu (ppm)
- ▶ multiplicity ( $^2J$ ,  $^3J$ ,  $^4J$ )
- ▶ intenzity (integrálu)
- ▶ pološířky

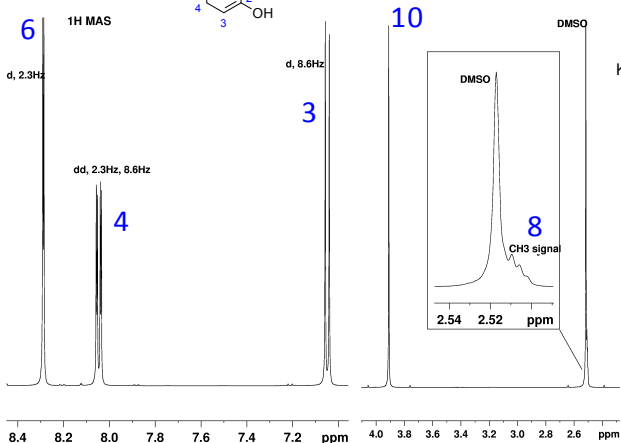
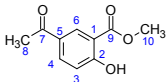
## Bereme do úvahy:

- ▶ chemickou/magnetickou ekvivalenci
- ▶ enantiotopicitu/diastereotopicitu
- ▶ průměrování signálů (pohyb, chemická výměna)

# 1D $^1\text{H}$ NMR spektrum methyl-5-acetylsalicylátu



# 1D $^1\text{H}$ NMR spektrum methyl-5-acetylsalicylátu



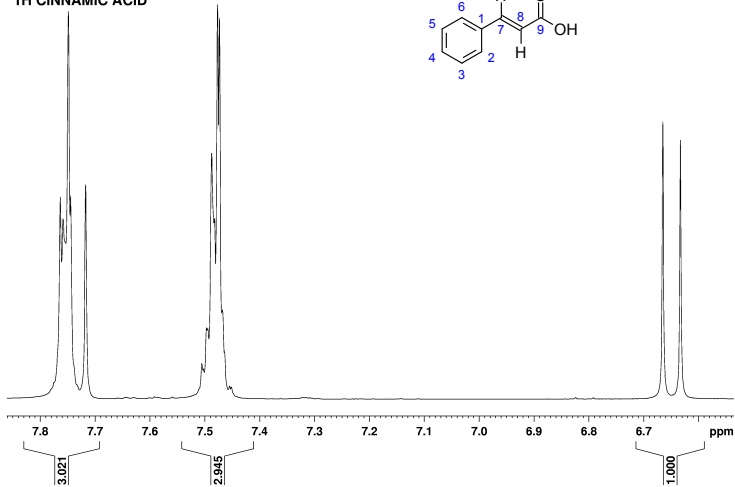
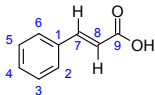
Komentář:

- ▶ dva singlety ve spektru - dvě izolované skupiny ve struktuře -  $\text{CH}_3$  skupiny; **Met-8** v sousedství karbonylu nižší posun než esterový **Met-10**
- ▶ doublet doubletů (cca 8.0 ppm) - proton štěpený dvěma sousedními protony - **H-4**
- ▶ dva doublety v interakci s H-4 - na základě velikostí  $J$ -interakce: doublet s větší  $J$ -konstantou patří bližšímu protonu - **H-3**, menší  $J$ -konstanta - vzdálenější proton - **H-6**



# 1D $^1\text{H}$ NMR spektrum kyseliny skořicové

1H CINNAMIC ACID



# 1D $^1\text{H}$ NMR spektrum kyseliny skořicové

$^1\text{H}$  CINNAMIC ACID

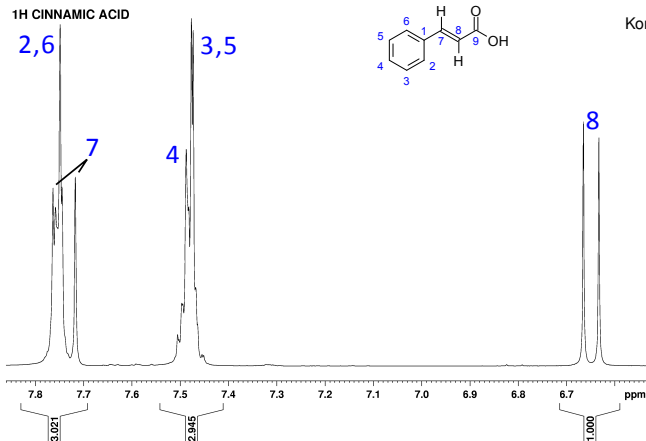
2,6

3,5

7

4

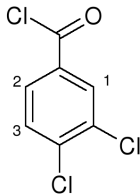
8



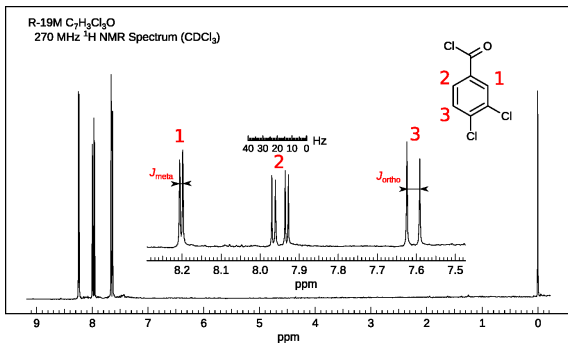
Komentář:

- ▶ **H-8** - doublet s velkým couplingem, oblast posunů protonů na dvojitě vazbě, integrál = 1
- ▶ **H-7** - doublet odpovídající couplingem doubletu H-8, odstíněn -M efektem karboxylu a v sousedství aromátu
- ▶ intenzivnější signál mezi 7.7 a 7.8 ppm dává po odečtu integrálu 3-1=2 protony - **H-2,6**, symetrické, vyšší posun díky -M efektu substituentu v *ortho* poloze na aromatickém kruhu
- ▶ signál s integrálem = 3 kolem 7.5 ppm - méně intenzivní signál - pouze jeden proton, vyšší posun díky -M efektu substituentu v *para* poloze - **H-4**; intenzivnější signál s nižším posunem - **H-3,5**

Načrtněte přibližnou podobu 1D  $^1\text{H}$  NMR spektra následující molekuly



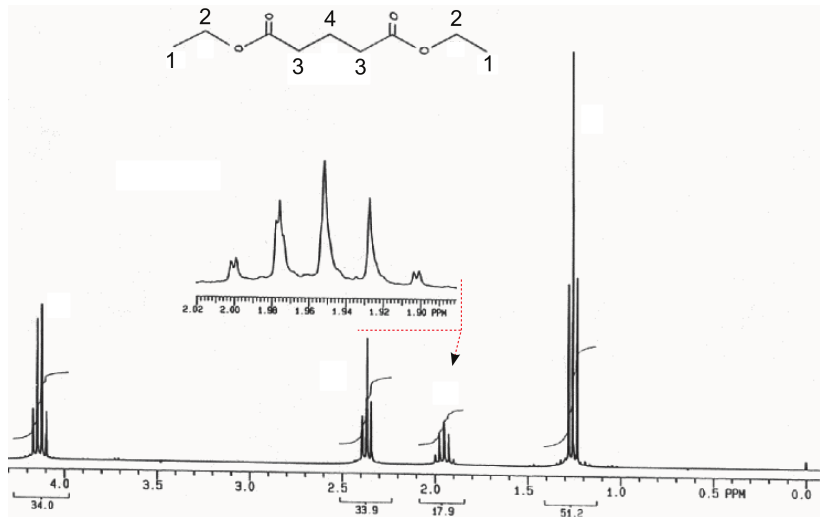
# Načrtněte přibližnou podobu 1D $^1\text{H}$ NMR spektra následující molekuly



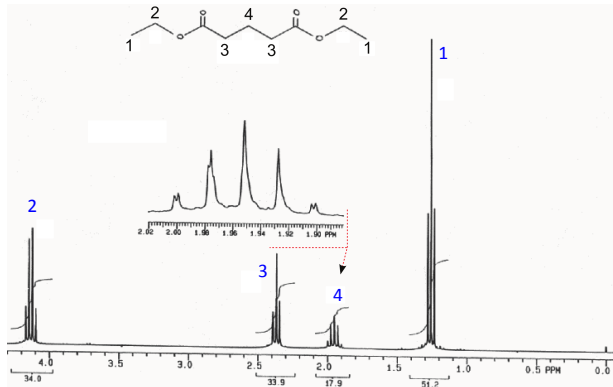
Komentář:

- ▶ **H-2** - *meta*- i *ortho*- interakce s H-1 a H-3 - doublet doubletů
- ▶ **H-1** - pouze *meta*- interakce s H-2 - menší coupling než **H-3** v *ortho*-interakci s H-2
- ▶ posun signálů závisí na výsledném efektu substituentů na aromatickém kruhu

# 1D $^1\text{H}$ NMR spektrum etylglutarátu



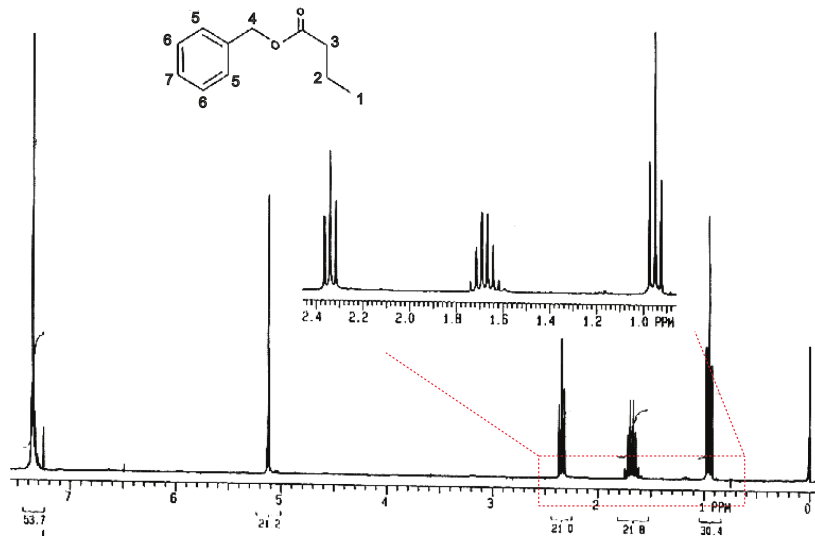
# 1D $^1\text{H}$ NMR spektrum etylglutarátu



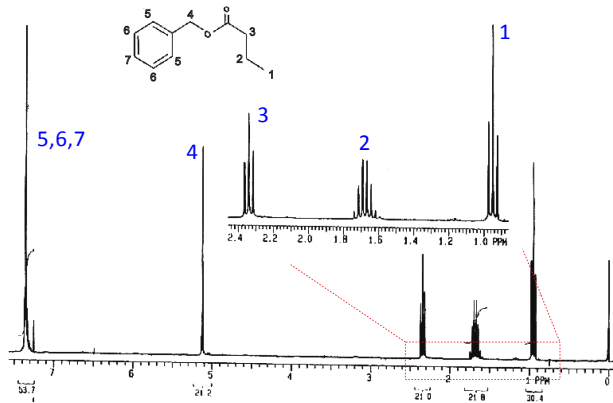
Komentář:

- ▶ symetrická molekula - ekvivalentní skupiny dávají jeden signál
- ▶ štěpení odpovídá pravidlu  $n+1$
- ▶ integrály signálů odpovídají počtu protonů ve skupinách  
H-1:H-2:H-3:H-4 v poměru 6:4:4:2
- ▶ posuny signálů závisí na chemickém okolí atomů

# 1D $^1\text{H}$ NMR spektrum benzylbutyrátu



# 1D $^1\text{H}$ NMR spektrum benzylobutyrátu

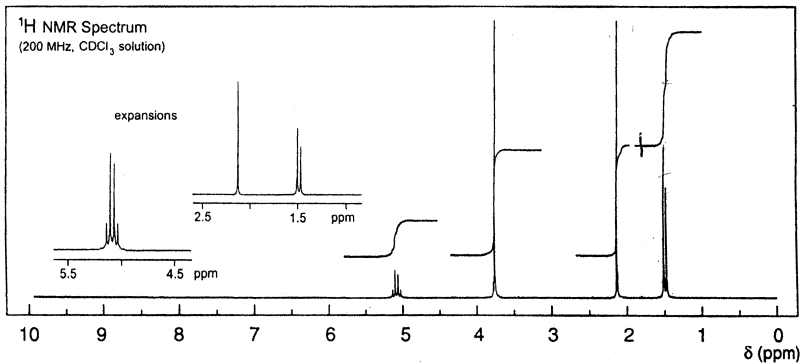
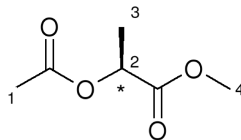


Komentář:

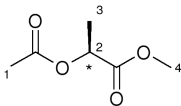
- ▶ nejvyšší posun - aromatický kruh, který je flexibilní - **H-5, H-6, H-7** dávají jeden signál, integrálově odpovídá pěti protonům
- ▶ nejnižší posuny - alifatický ocásek H-1, H-2 a H-3: **H-1** - integrálově tři protony, štěpen pouze H-2 na triplet; **H-2** - integrálově dva protony, štěpen jak H-1, tak i H-3 na triplet kvartetů, který je však vlivem podobných hodnot  $J$ -couplingů slity do sextetu; **H-3** - integrálově dva protony, štěpen H-2 na triplet
- ▶ **H-4** - integrálově dva protony, izolovaný signál - singlet, nejvyšší posun z alifatických protonů v důsledku sousedství karboxylu a aromátu



# 1D $^1\text{H}$ NMR - metyl 2-acetoxypropanoát

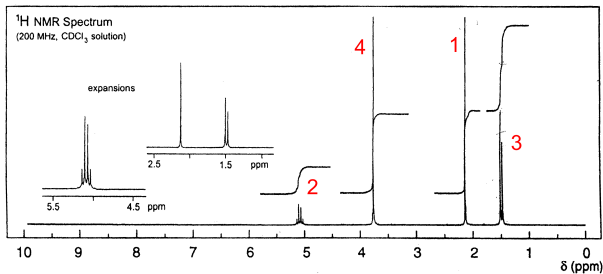


## 1D $^1\text{H}$ NMR - metyl 2-acetoxypropanoát

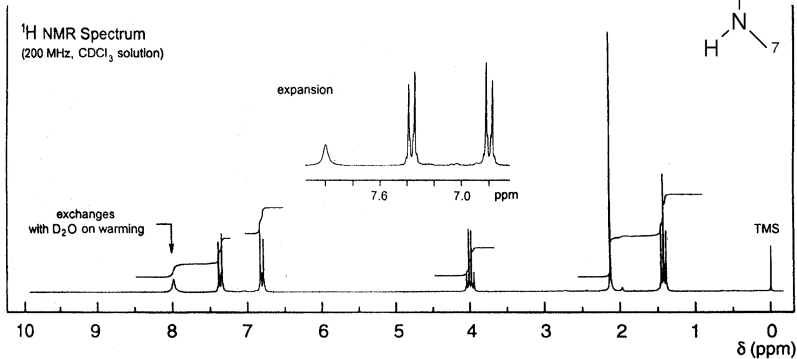
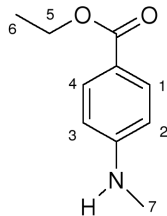


Komentář:

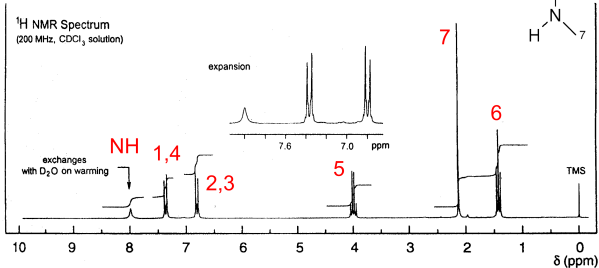
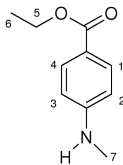
- ▶ nejnižší posun - metyl **H-3**, štěpen v důsledku sousedství stereogenního centra C-2
- ▶ další jediný štěpený signál - **H-2** - štěpen H-3 na kvartet, nejvyšší posun kvůli sousedícím karboxylům
- ▶ dva singlety - vyšší posun **H-4** v sousedství kyslíku na karboxylu; nižší posun - **H-1** v sousedství uhlíku na karboxylu
- ▶ "okometricky" integrály odpovídají počtu protonů



# 1D $^1\text{H}$ NMR - etyl 4-(methylamino)benzoát



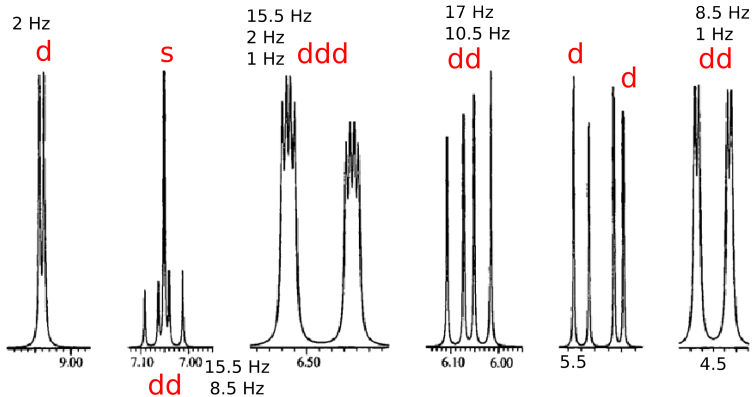
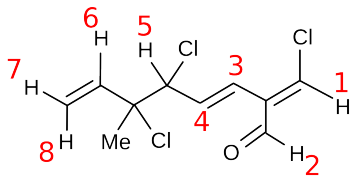
# 1D <sup>1</sup>H NMR - etyl 4-(methylamino)benzoát



## Komentář:

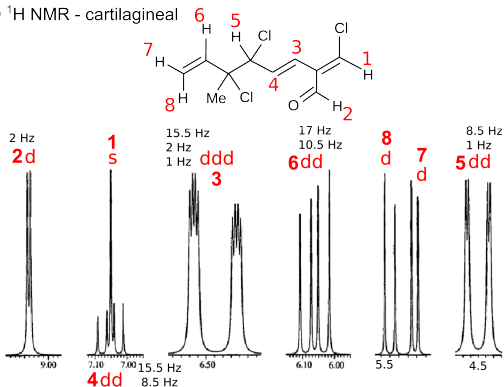
- ▶ nejvyšší posun - **NH**, málo intenzivní, široký signál kvůli jeho dynamické výměně se solventem, ve spektru je díky tomu, že jako solvent byl použit CDCl<sub>3</sub>
- ▶ nejnižší posuny - alifatika - signál na 1.5 ppm štěpený na triplet - metyl **H-6** štěpen H-5; singlet kolem 2 ppm - metyl **H-7** - izolován, vyšší posun než H-6 díky dusíku; kvartet na 4 ppm - **H-5** - stěpen metylem H-6, nejvyšší posun díky kyslíku
- ▶ dva doublety v aromatické oblasti kolem 7 ppm - **H-1,4** a **H-2,3** - symetrické, posuny podle efektů obou substituentů na aromatickém kruhu

# 1D $^1\text{H}$ NMR spektrum - cartilagineal



# 1D <sup>1</sup>H NMR spektrum - cartilagineal

1D <sup>1</sup>H NMR - cartilagineal



Komentář:

- ▶ nejvyšší posun - **H-2** - proton na aldehydicke skupině, štěpen na doublet s hodnotou  $J = 2$  Hz (nízká hodnota, relativně vzdálený partner)
- ▶ stejná  $J = 2$  Hz patří doubletu doubletů kolem 6.5 ppm, s dalšími  $J = 1$  Hz a  $J = 15.5$  Hz - tři  $J$ -konstanty - tři partneři - **H-3**
- ▶ vysoká  $J$ -konstanta 15.5 Hz značí blízkého souseda - další signál se stejnou konstantou je doublet doubletů kolem 7 ppm - **H-4**
- ▶ poslední konstanta signálu na 6.5 ppm -  $J = 1$  Hz - vzdálený partner k H-3: buď H-1 nebo H-5, stejnou  $J$  konstantu najdeme u doubletu doubletů na 4,5 ppm - dvě konstanty, dva partneři což H-1 nemá - tudíž signál na 4,5 ppm patří **H-5**

- ▶ pro kontrolu si všimněme, že oba multiplety H-4 i H-5 mají kromě interakce s H-3 i interakci s sebou navzájem ( $J = 8.5$  Hz)
- ▶ jediný singlet ve spektru patří izolovanému **H-1**
- ▶ poslední nepřirazený doublet doubletů (6,1 ppm) musí patřit **H-6**, protože jako jediný z trojice H-6, H-7, H-8 má dva neekvivalentní sousedy - větší coupling pak patří interakci s **H-8** v *trans* poloze, menší coupling pochází s interakce s *cis* orientovaným **H-7**
- ▶ signál metylové skupiny není ve spektru vyobrazen

Příště:

1D  $^{13}\text{C}$ -NMR spektra