



# Радиоспектроскопические методы исследования



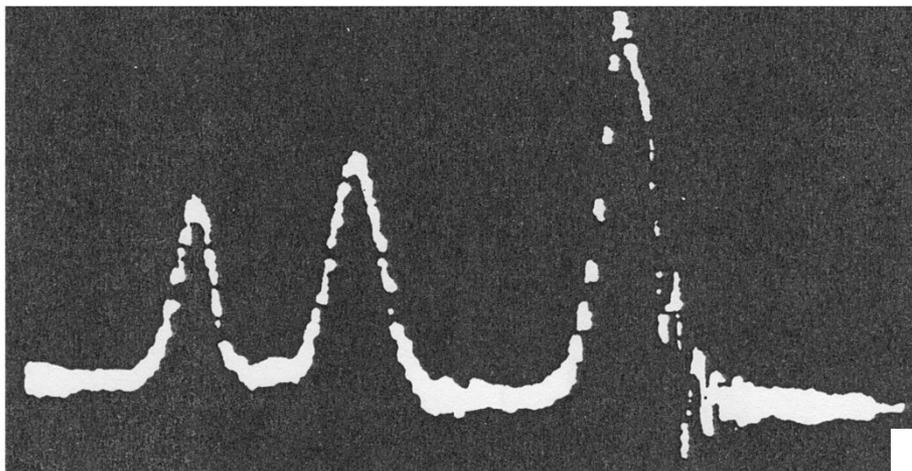


# ЯМР-спектр.

## Как он выглядит и как его читать

- Химсдвиг
- Интегральная интенсивность
- Мультиплетность сигнала. Треугольники Паскаля и биномиальное распределение
- Константа спин-спинового взаимодействия КССВ. Как их считать?
- Шкала ЯМР и миллионные доли
- Выбор эталонного сигнала
- Спиновые системы разного типа. Спектры первого порядка

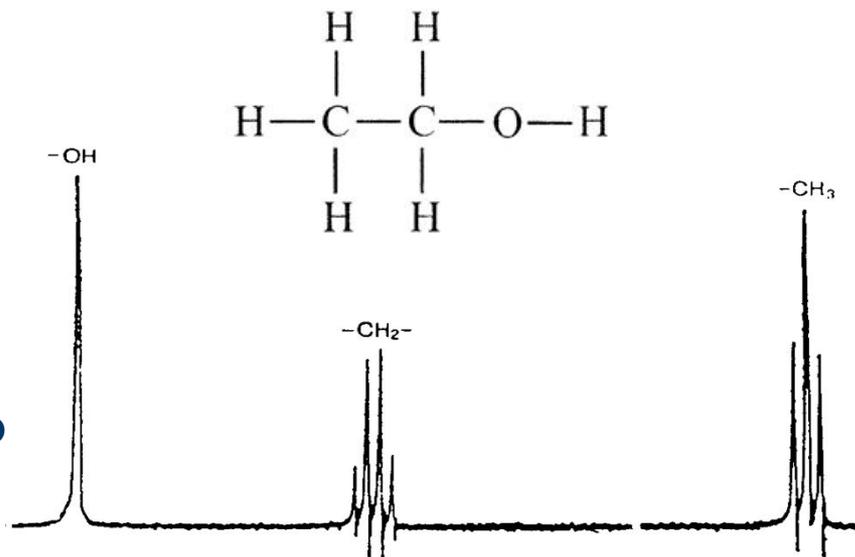
# Интегральная ИНТЕНСИВНОСТЬ



Площадь сигнала ("интегральная интенсивность") прямо пропорциональна мольному содержанию ядер, дающих этот сигнал, в данном образце (независимо от вида - синглет, дублет, триплет)

Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР этанола, записанный на спектрометре с рабочей частотой **60 МГц**

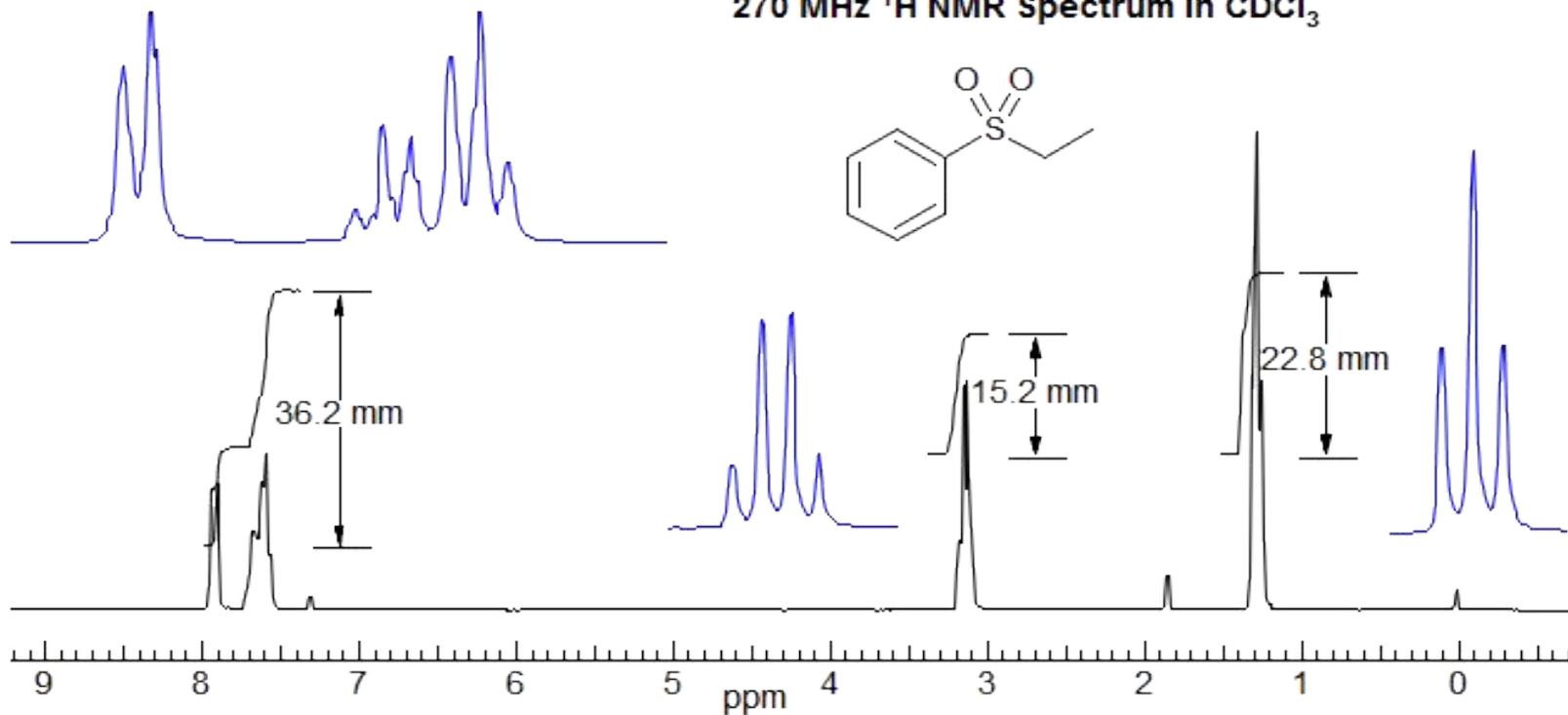
Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР этанола, впервые зарегистрированный профессором Арнольдом на частоте **30 МГц** в 1951 году.





Раньше интегральную кривую меряли линейкой :-)

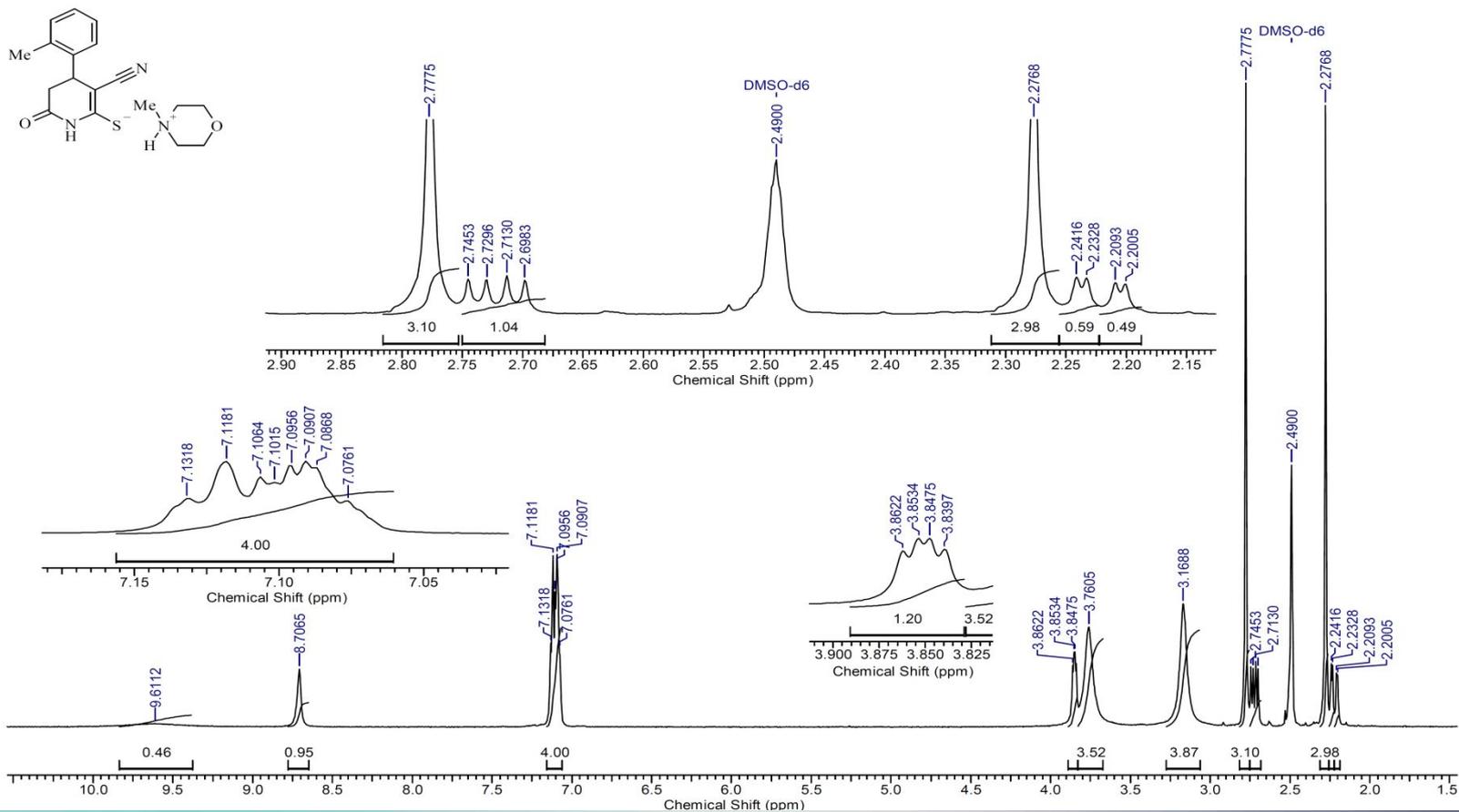
270 MHz  $^1\text{H}$  NMR Spectrum in  $\text{CDCl}_3$



# На современных приборах ЭТО ВЫГЛЯДИТ ТАК:

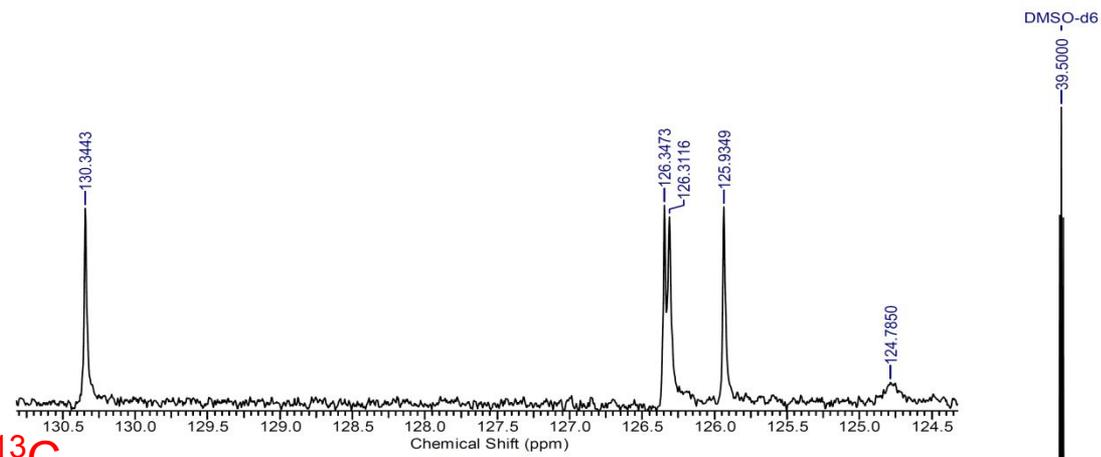
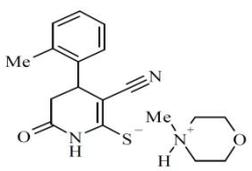


$^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz) of *N*-methylmorpholinium 3-cyano-4-(2-methylphenyl)-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyridine-2-thiolate **7{2}**

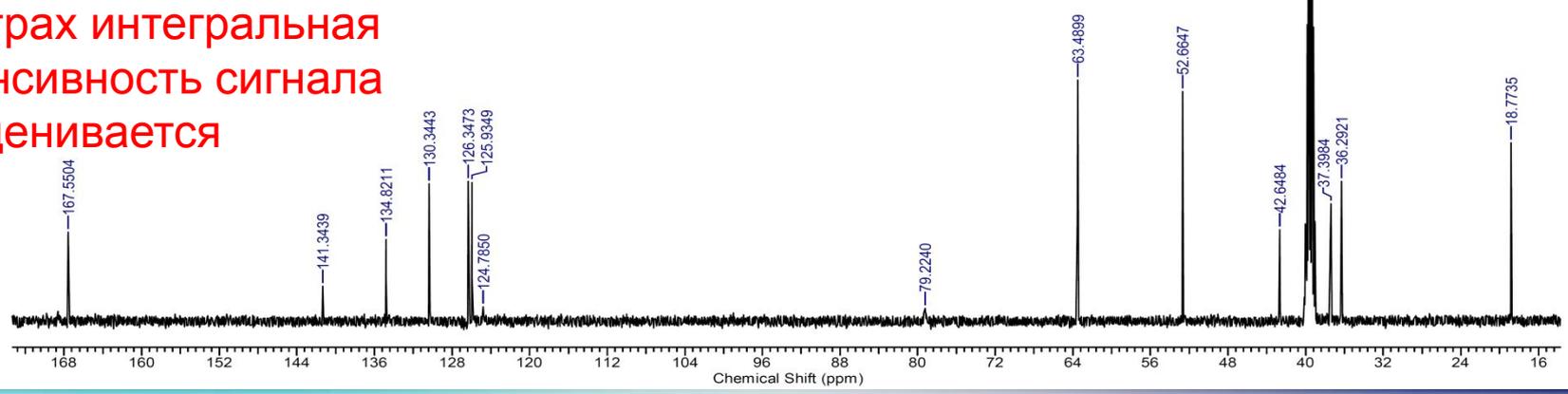




$^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz) of *N*-methylmorpholinium 3-cyano-4-(2-methylphenyl)-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyridine-2-thiolate 7{2}



Важное отличие спектров  $^1\text{H}$  от  $^{13}\text{C}$ : помимо прочего, в  $^{13}\text{C}$  спектрах интегральная интенсивность сигнала не оценивается



# Немного о погрешности интегрирования.

The integration of NMR spectra can be carried out with high accuracy, but this is only possible if a number of sources of error are properly handled. On a modern spectrometer accuracy of  $\pm 5\%$  can be achieved easily if relaxation issues are handled properly. To get errors of  $< 1\%$  a number of factors have to be considered and optimized.

1. **Signal to Noise.** The spectrum must have adequate signal to noise to support the level of accuracy required for the experiment.

2. **Saturation Effects.** NMR spectroscopy has a feature unique among spectroscopic methods, that *relaxation* processes are relatively slow (on the order of seconds or tenths of seconds), compared to milli, micro, and pico seconds for IR and UV. In other words, once the spectrometer has perturbed the equilibrium population of nuclei by scanning over the resonance frequency or pulsing the nuclei, it takes from 0.1 to 100s of seconds (typically several seconds) for them to return to their original populations ( $T_1$  the [spin-lattice relaxation time](#)). If power settings are too high (for CW spectra) or pulse angle and repetition rates too high (for FT spectra) then spectra can become *saturated*, and integrations less accurate, because the relaxation rates of various protons in the sample are different. Saturation effects are particularly severe for small molecules in mobile solvents, because these typically have the longest  $T_1$  relaxation times.



It is important to recognize that integration errors caused by saturation effects will depend on the relative relaxation rates of various protons in a molecule. **Errors will be larger when different kinds of protons are being compared (such as aromatic CH to a methyl group), than when the protons are similar or identical in type.**

**3. Line Shape Considerations.** NMR signals in an ideally tuned instrument are Lorentzian in shape, so the intensity extends for some distance on both sides of the center of the peak. Integrations must be carried out over a sufficiently wide frequency range to capture enough of the peak for the desired level of accuracy. Thus, if the peak width at half height is 1 Hz, then an integration of  $\pm 2.3$  Hz from the center of the peak is required to capture 90% of the area,  $\pm 5.5$  Hz for 95%,  $\pm 11$  Hz for 98% and  $\pm 18$  Hz for >99% of the area. **This means that peaks that are closely spaced cannot be accurately integrated by the usual method**, but may require line-shape simulations with a program like NUTS or [WINDNMR](#) to accurately measure relative peak areas.

**4. Digital Resolution.** A peak must be defined by an adequate number of points if an accurate integration is to be obtained. The errors introduced are surprisingly small, and reach 1% if a line with a width at half height of 1 Hz is sampled every 0.5 Hz.



5. **Isotopic Satellites.** All C-H signals have  $^{13}\text{C}$  satellites located  $\pm J_{\text{C-H}}/2$  from the center of the peak ( $J_{\text{C-H}}$  is typically 115-135 Hz, although numbers over 250 Hz are known) Together these satellites make up 1.1% of the area of the central peak (0.55% each). They must be accounted for if integration at the >99% level of accuracy is desired. Larger errors are introduced if the satellites from a nearby very intense peak fall under the signal being integrated. The simplest method to correct this problem is by  $^{13}\text{C}$  decoupling, which compresses the satellites into the central peak. A number of other elements have significant fractions of spin  $\frac{1}{2}$  nuclei at natural abundance, and these will also create satellites large enough to interfere with integrations. Most notable are  $^{117/119}\text{Sn}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ .

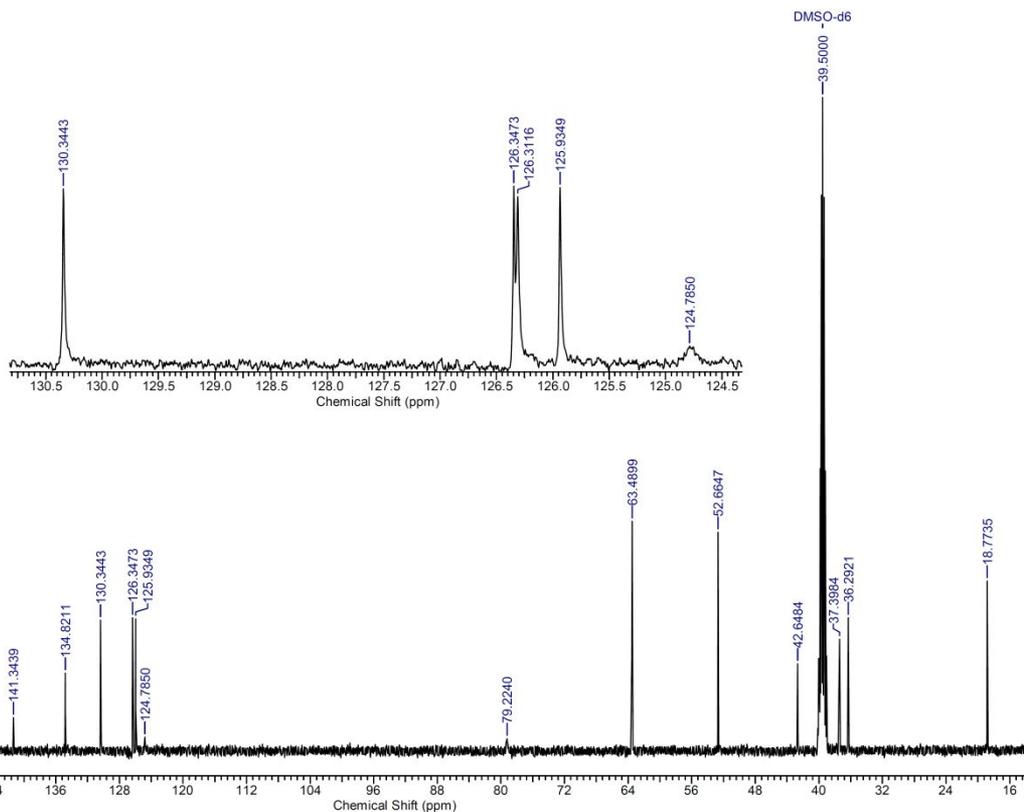
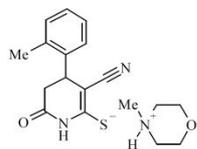
6. **Spinning Sidebands.** These can appear at  $\pm$  the spinning speed in Hz in spectra run on poorly tuned spectrometers and/or with samples in low-quality tubes. They draw intensity from the central peak.

7. **Baseline Slant and Curvature.** Under some conditions spectra can show significant distortions of the baseline, which can interfere with obtaining high-quality integrations.

8. **Decoupling.** When decoupling is being used, as is routinely done for  $^{13}\text{C}$  NMR spectra and occasionally for  $^1\text{H}$  NMR spectra, peak intensities are distorted by Nuclear Overhauser Effects. Integrations of such spectra will not give accurate ratios of peak areas.

# Химсдвиг

$^{13}\text{C}$  NMR spectrum (126 MHz) of *N*-methylmorpholinium 3-cyano-4-(2-methylphenyl)-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyridine-2-thiolate **7**{2}



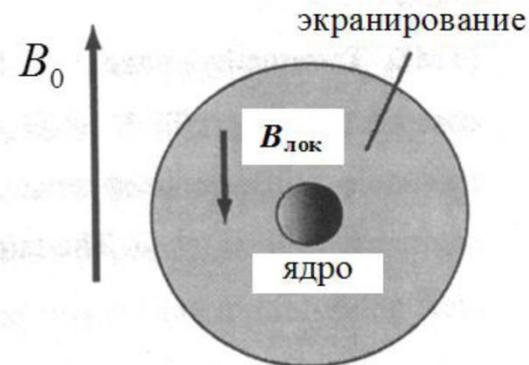
Разница в резонансных частотах сигналов ядер, равная разнице в их константах экранирования, называется химическим сдвигом сигналов, обозначается символом  $\delta$ , измеряется в миллионных долях, м.д.



## Откуда берутся химсдвиги? Почему сигналы разных ядер "разъезжаются" по спектру?

Истинное значение напряженности поля в точке, где находится ядро, **не равно напряженности поля магнита  $B_0$** . Атомные ядра окружены плотной электронной шубой. Под действием магнитного поля электроны начинают совершать циркуляции (курс физики в средней школе), которые приводят к возникновению вторичных, индуцированных внешним магнитным полем  $B_0$ , магнитных полей. **Возникает экранирование ядра**. В результате эффективное поле в точке расположения ядра оказывается отличным от приложенного поля  $B_0$ . Его компонента по оси Z может увеличивать или уменьшать  $B_0$ . **Электронные плотности на атомах одного типа (например, на протонах), занимающих разные структурные положения в молекуле, различаются**. Вследствие этого эффективные поля  $B_{эфф}$  у разных атомов также будут различны.

$$B_{эфф} = B_0 (1 - \sigma)$$





Откуда берутся химсдвиги? Почему сигналы разных ядер "разъезжаются" по спектру?

$$B_{эфф} = B_0 (1 - \sigma)$$

$$\sigma = \frac{\mu_0 e^2}{3 m_e} \int_0^{\infty} r \rho(r) dr$$

$\sigma$  – «константа экранирования» данного ядра. Ее можно вычислить.

$\rho(r)$  – функция распределения электронной плотности, а  $r$  – расстояние от ядра. Величина  $\sigma$  может быть и положительной, и отрицательной. Чем больше электронная плотность на нем, тем больше по модулю  $\sigma$ .

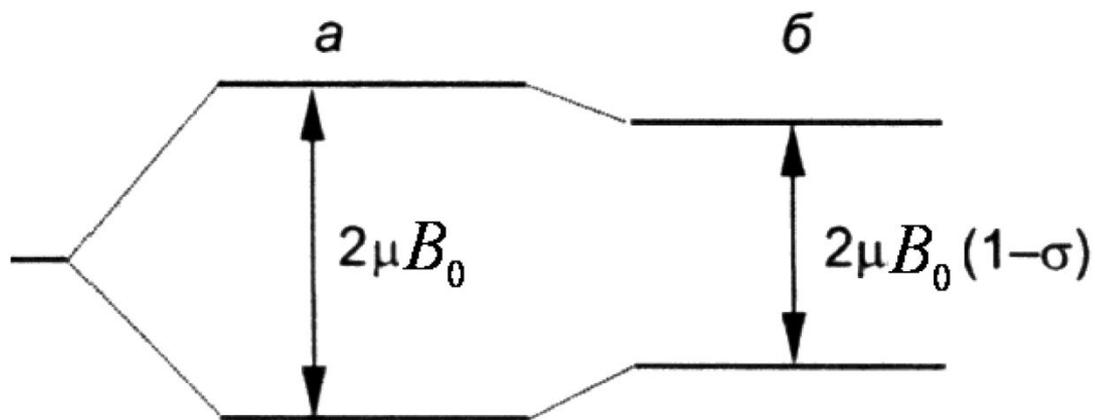
Для протонов  $\sigma$  положительна. Распределение электронной плотности около протонов в органических молекулах близко к сферически симметричному, а поэтому создаваемое электронными циркуляциями вторичное поле направлено против поля  $B_0$ . Электронная плотность на атомах водорода в молекуле этанола наибольшая на протонах  $\text{CH}_3$  группы, для них константа экранирования  $\sigma$  самая большая, и поэтому сигнал протонов метильной группы находится в спектре этанола в самом сильном поле. А сигнал ОН протона, электронная плотность на котором сильно понижена, поскольку она смещена к электроотрицательному кислороду, расположен в самом слабом поле.



С точки зрения квантово-механических представлений эффект экранирования заключается в уменьшении расстояния между энергетическими уровнями или, другими словами, приводит к **сближению зеемановских уровней**. При этом кванты энергии, вызывающие переходы между уровнями, становятся меньше и, следовательно, резонанс наступает при меньших частотах.

$$\nu_0 = (\gamma/2\pi)(1 - \sigma)H_0.$$

условие резонанса  
с участием константы  
экранирования

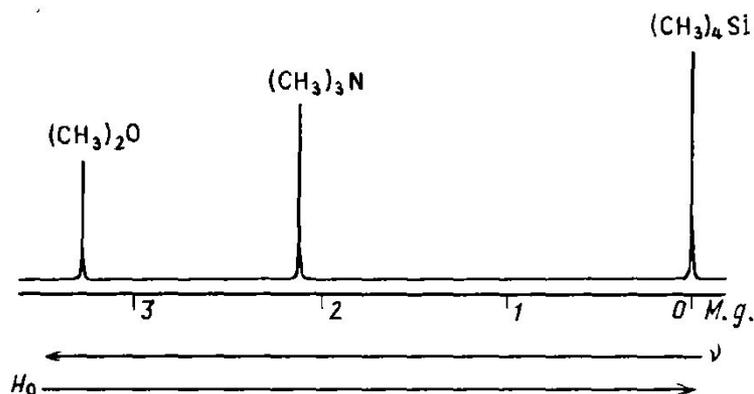




**Резюмируем:** различие резонансных частот ядер H, занимающих структурно неэквивалентные положения в молекуле, имеет чисто химическую природу. Это явление получило название **«химического сдвига»**. Величины  $\sigma$  очень чувствительны даже к очень малым изменениям в структуре молекул. Они чутко реагируют на любые факторы, оказывающие влияние на распределение электронной плотности в молекуле.

**Спектр ЯМР каждого соединения может содержать столько разных сигналов, сколько в нем типов неэквивалентных магнитных ядер.**

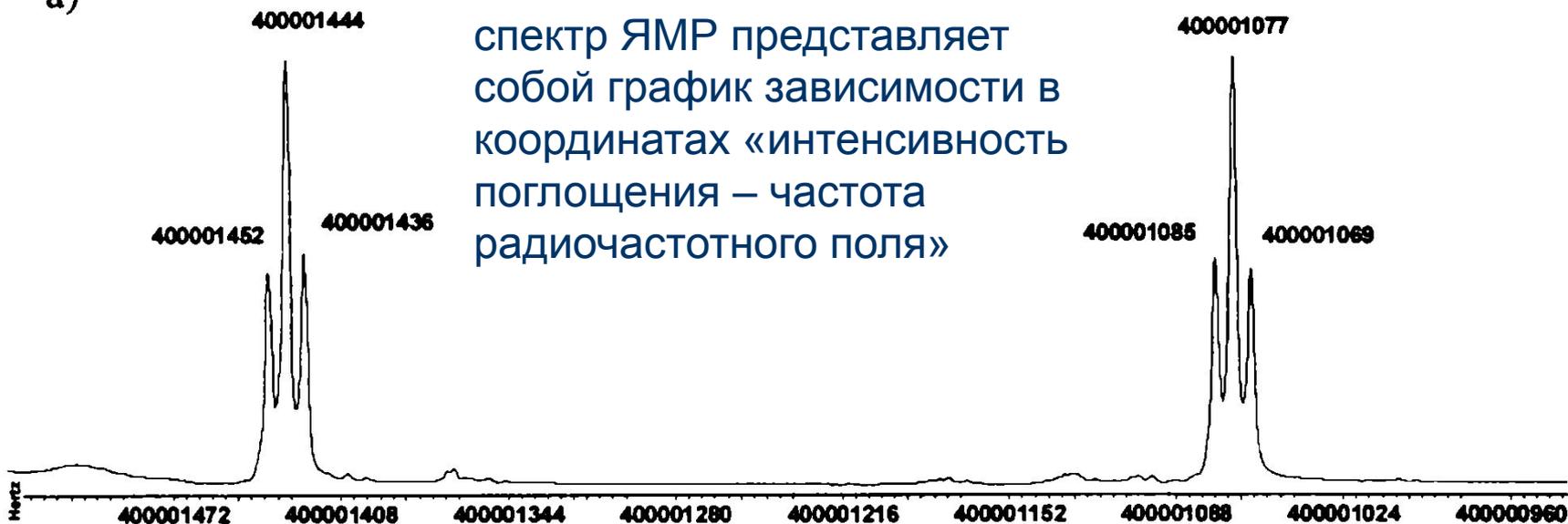
Если зафиксировать частоту электромагнитного поля  $V_0$  и плавно повышать напряженность постоянного магнитного поля (развертка по полю), то условия резонанса наступят раньше (т. е. при более слабом поле) для протонов Me групп диметилового эфира (ДМЭ), затем –  $\text{Me}_3\text{N}$  (ТМА) и, наконец -тетраметилсилана (ТМС)



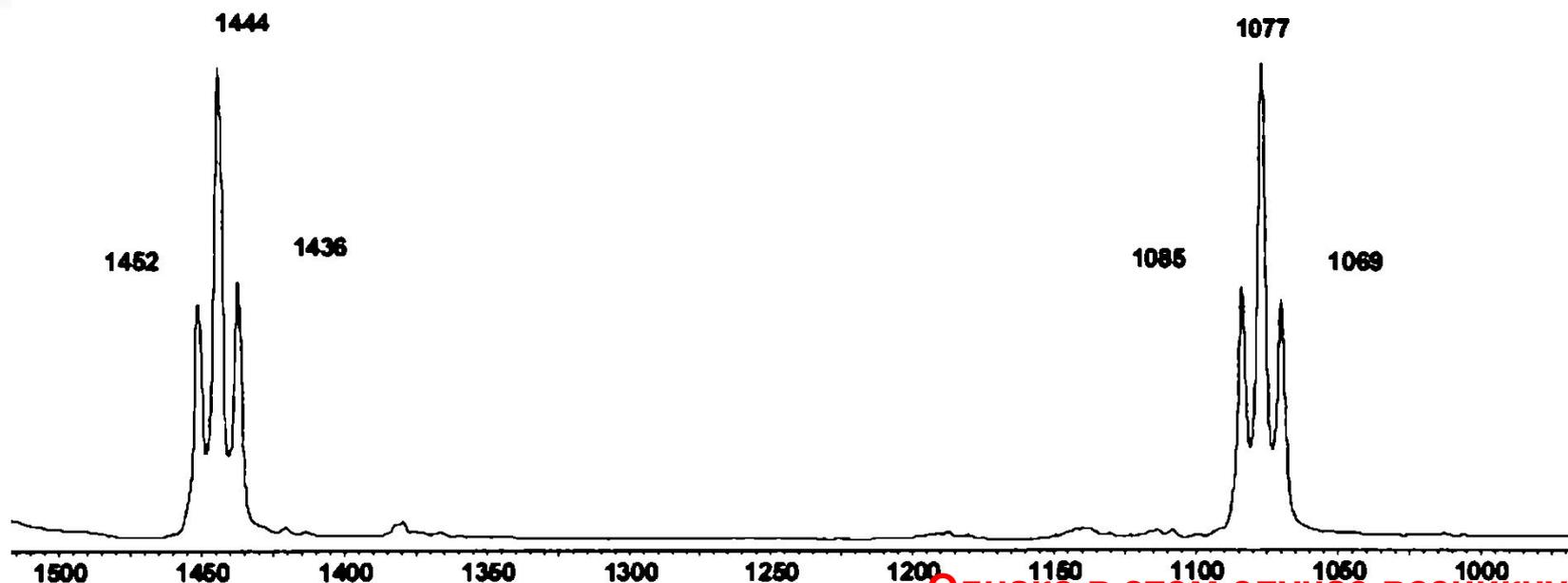


## Шкала ЯМР и миллионные доли. Зачем миллионные доли, если можно указывать Герцы или Теслы?

а)



Спектр фенилэтилового спирта  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (фрагмент), рег. в поле 9.4 Тесла. Шкала в дана Герцах. Различие в 6 знаке. Неудобно. Аналогично будет, если градуировать шкалу в Теслах.



Проще всего избавиться от лишних значащих цифр при определении частот поглощения неэквивалентных магнитных ядер, если считать, что частота одного из сигналов равна нулю. Это эквивалентно вычитанию из истинной частоты пика частоты спектрометра в Гц. В этом случае мы измеряем не частоты поглощения, а разности частот поглощения пиков в спектре. Для этого фактически используется формула (1.6):

$$\nu = (\nu_i - \nu_0), \quad (1.6)$$

где  $\nu_0$  – частота спектрометра в Гц.

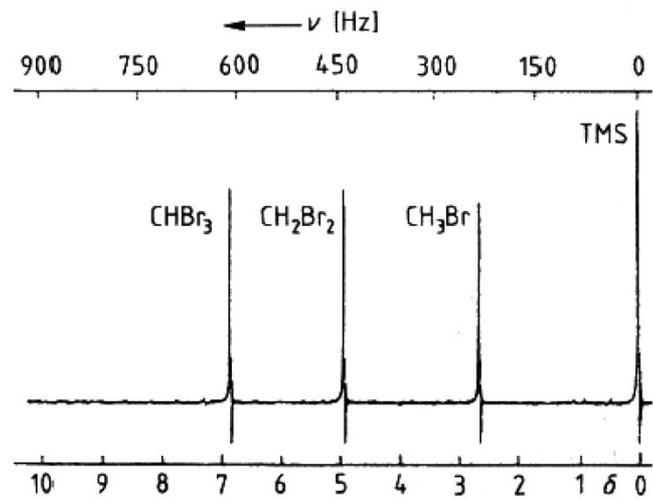
**Однако в этом случае возникнут сложности, связанные с тем, что в разных спектрах сигналы не будут совпадать, т.к. рабочая частота прибора может быть разной, и за 0 принимаются разные точки. Нужен стандарт и единая шкала.**



В спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в качестве эталонного соединения используется **тетраметилсилан ( $\text{Me}_4\text{Si}$  или TMS)**. Удобство использования TMS состоит в том, что

- все двенадцать протонов в нем эквиваленты,
- показывают в спектре единственный узкий сигнал в самой высокопольной части спектра относительно основного большинства сигналов протонов органических соединений.
- Кроме того, TMS химически инертен, магнитно изотропен, имеет низкую температуру кипения ( $26.5^\circ\text{C}$ ), добавляется в образец в малых количествах (2-3 капли) и легко удаляется из образца после записи спектра.

$$\delta(\text{TMS}) = 0$$





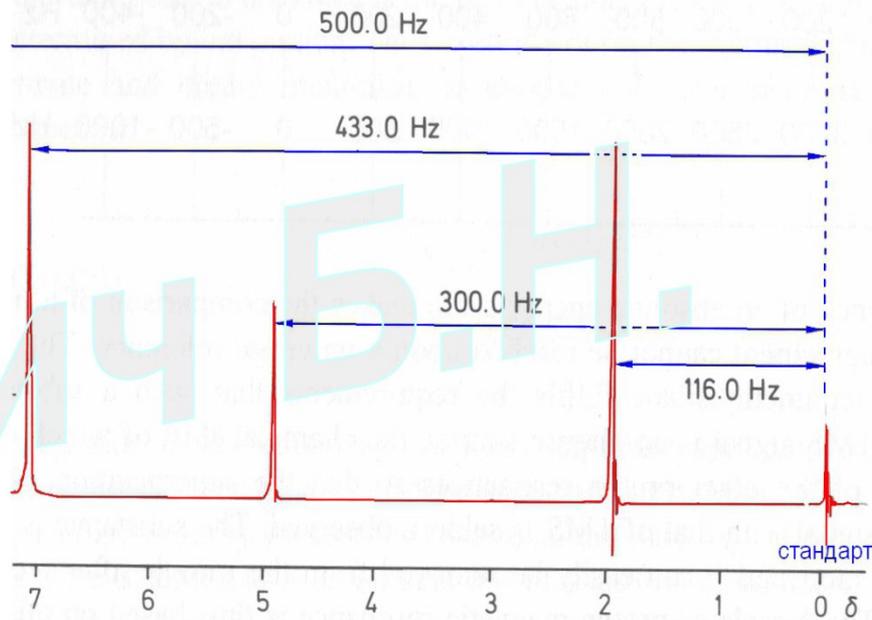
Использование ТМС в качестве внутреннего эталона не всегда возможно. Его нельзя использовать в водных растворах, поскольку ТМС совершенно не растворим в воде. В этом случае вместо него чаще всего используют хорошо растворимую в воде натриевую соль 3-(триметилсилил)-3,3,2,2-тетрадейтеропропионовой кислоты  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCD}_2\text{CD}_2\text{COONa}$ . Химический сдвиг мощного сигнала протонов группы  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  в этом соединении в  $\delta$ -шкале точно совпадает с химическим сдвигом ТМС (0 м.д.), а сигналы метиленовых групп отсутствуют в спектре.

Иногда в качестве эталонного можно использовать один из сигналов растворителя. Хотя для измерения спектров обычно используют дейтерированные растворители очень высокого качества, степень дейтерирования в них редко превышает 99,9%. В связи с этим в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР все же присутствуют сигналы «остаточных протонов» растворителя, которые можно использовать для эталонирования.



Химические сдвиги «остаточных протонов» в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР наиболее часто используемых дейтерированных растворителей.

Растворитель	Формула	Химический сдвиг, $\delta$ м.д.	Сигналы примесей
Хлороформ- $d_1$	$\text{CDCl}_3$	7,26	1,56 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
Ацетон- $d_6$	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	2,05	2,84 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
Диметилсульфоксид- $d_6$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	2,50	3,33 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
Бензол $d_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$	7,16	0,40 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
Ацетонитрил- $d_3$	$\text{CD}_3\text{CN}$	1,94	2,13 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
Метанол- $d_4$	$\text{CD}_3\text{OH}$	3,31	4,87 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
Тetraгидрофуран- $d_8$	$(\text{CD}_2)_4\text{O}$	1,72 3,57	
Дихлорметан- $d_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	5,31	



Me-O-Me

$$\delta = \frac{(228 - 0)}{60 \cdot 10^6} 10^6 \text{ м.д.} = 3,8 \text{ м.д.}$$

$$\delta = \frac{V_{\text{образец}} - V_{\text{стандарт}}}{V_{\text{рабочая частота}}} 10^6 \text{ м.д.}$$

За единицу химического сдвига принимается **одна миллионная доля напряженности поля** или резонансной частоты (м.д.), поэтому в уравнение вводится фактор  $10^6$ . В зарубежной литературе этому сокращению соответствует **ppm (parts per million)**.

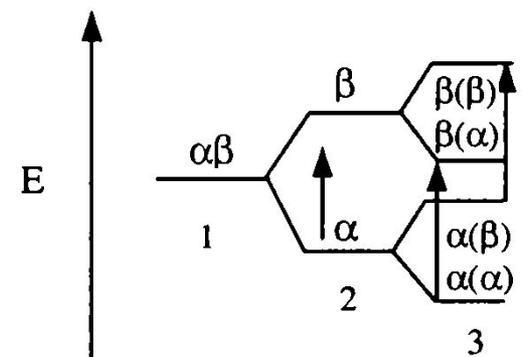
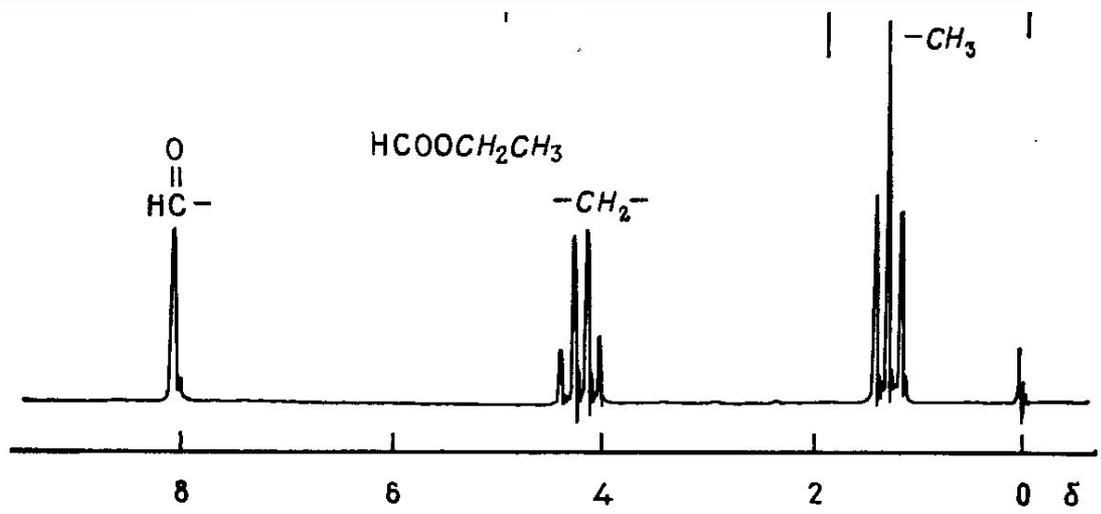




Теперь самое сложное и вкусное.

- Почему некоторые сигналы расщепляются?
- Треугольники Паскаля и биномиальное распределение
- Константа спин-спинового взаимодействия КССВ





CH <sub>2</sub> -группа	$m_T$	CH <sub>3</sub> -группа	$m_T$
$\alpha\alpha$	+1	$\alpha\alpha\alpha$	+3/2
$\alpha\beta$	0	$\alpha\alpha\beta$	+1/2
$\beta\alpha$	-1	$\alpha\beta\alpha$	-1/2
$\beta\beta$		$\beta\alpha\beta$	-1/2
		$\beta\beta\alpha$	-3/2
		$\beta\beta\beta$	-3/2

**N+1**

В молекулах, где спины обоих протонов метиленовой группы направлены по полю ( $\alpha\alpha$ ) или против него ( $\beta\beta$ ), протоны метильной группы будут испытывать влияние дополнительного поля и их резонанс будет смещен в более сильное или более слабое поле по сравнению с предыдущим случаем. **Сигнал протонов метильных групп всех молекул в образце будет состоять из трех линий**, причем средняя, отвечающая резонансу той части молекул, где реализуется ситуация  $\alpha\beta$  или  $\beta\alpha$  для метиленовых протонов, будет иметь вдвое большую интенсивность, чем крайние. Отметим, что наличие трех протонов в самой резонирующей группе никак не отражается на виде ее сигнала.

Таблица 5.3. Возможные ориентации спинов протонов  $\text{CH}_2$ -группы ( $\uparrow$  – направление проекции спина вдоль направления  $H_0$ ;  $\downarrow$  – против направления  $H_0$ )

Протоны метиленовой группы	Ориентация спинов			
	1	2	3	4
Первый	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
Второй	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
Суммарная проекция спинов первого и второго протонов $\sum P_z$	1	0	0	-1

$\text{CH}_2$ -группа	$m_T$
$\alpha\alpha$	+1
$\alpha\beta$ $\beta\alpha$	0
$\beta\beta$	-1

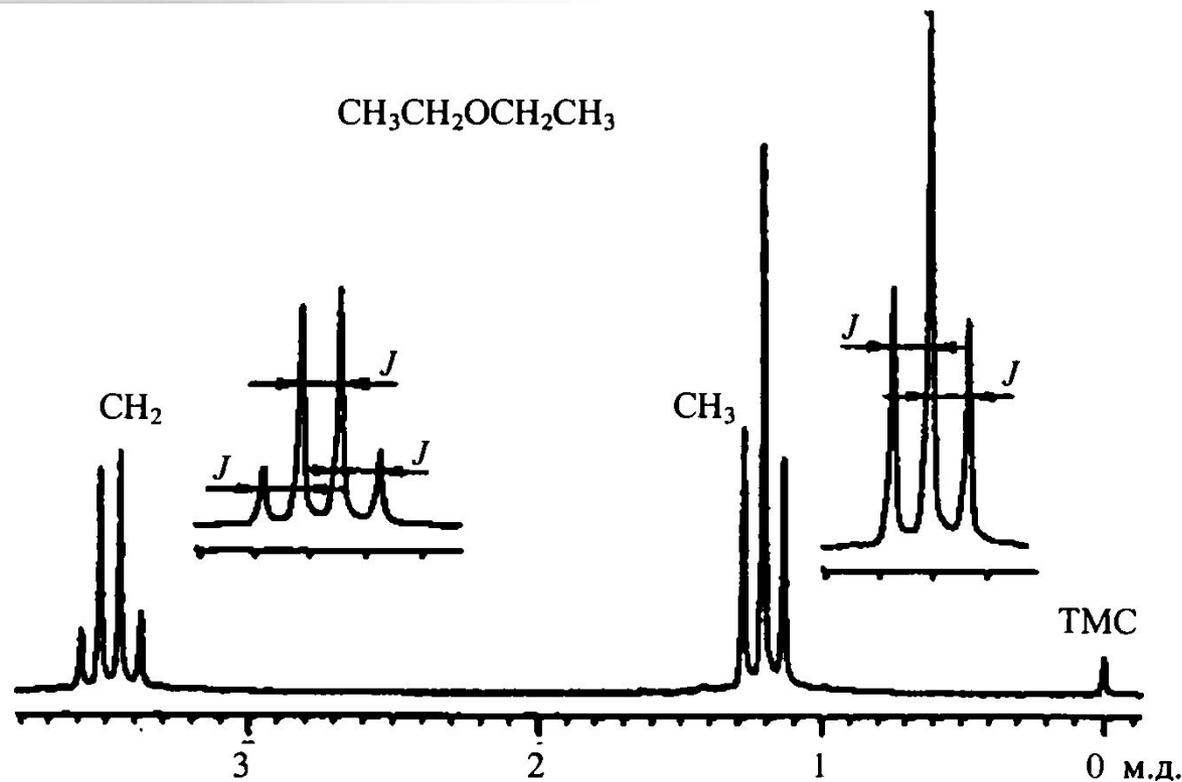


Таблица 5.4 Возможные ориентации спинов протонов  $\text{CH}_3$ -группы ( $\uparrow$  – направление проекции спина вдоль направления поля;  $\downarrow$  – против направления поля)

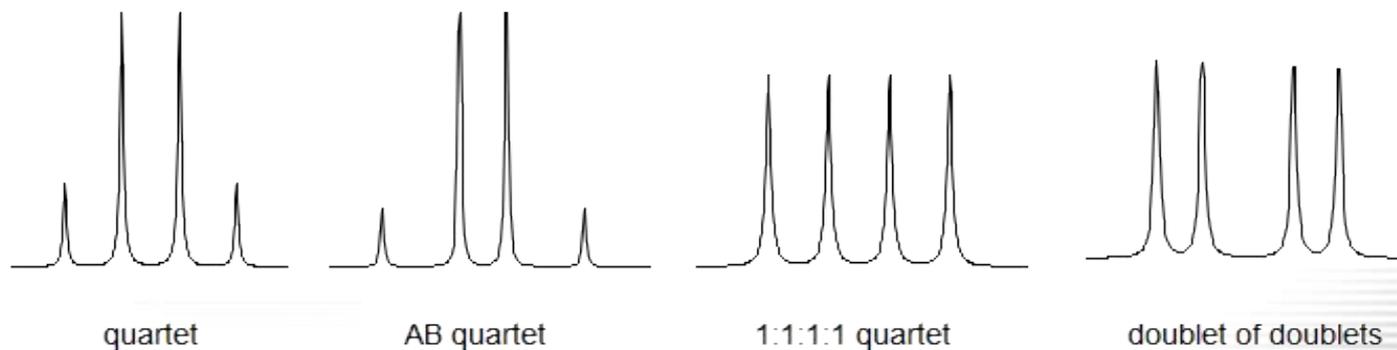
Протоны метильной группы	Ориентация спинов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Первый	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
Второй	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
Третий	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
Суммарная проекция спинов трех протонов $\sum P_z$	$3/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$-3/2$

$\text{CH}_3$ -группа	$m_T$
$\alpha\alpha\alpha$	$+3/2$
$\alpha\alpha\beta$ $\alpha\beta\alpha$ $\beta\alpha\alpha$	$+1/2$
$\alpha\beta\beta$ $\beta\alpha\beta$ $\beta\beta\alpha$	$-1/2$
$\beta\beta\beta$	$-3/2$

**Метильная группа.** Для каждой конкретной молекулы возможна одна из восьми ситуаций в отношении спинов метильной группы (табл. 5.4). При ориентации спинов всех протонов по полю ( $\alpha\alpha\alpha$ ) суммарная проекция спинов на направление  $H_0$  составляет  $3/2$ , при противоположной ориентации ( $\beta\beta\beta$ )  $-3/2$ . В остальных случаях проекция составляет  $1/2$  или  $-1/2$ ; поскольку эта ситуация реализуется тремя различными способами, вероятность встретить молекулу с таким суммарным спином для протонов метильной группы втрое больше, чем со спином  $3/2$  или  $-3/2$ . В результате сигнал метиленовой группы будет выглядеть как квинтет с соотношением интенсивностей линий **1:3:3:1**.



**Рис. 1.15.** Спектр диэтилового эфира на ядрах  $^1\text{H}$ . Вид мультиплетов показан в увеличенном размере. Расстояние между компонентами мультиплетов в Гц равняется константе спин-спинового взаимодействия  $J$ .





1. Для ядер со спиновым квантовым числом  $I = 1/2$  мультиплетность сигнала равна  $n + 1$ , где  $n$  — число ядер в соседней группе. Если имеется другая соседняя группа, протоны которой отличаются по химическому сдвигу от протонов первой, ее влияние на мультиплетность следует рассматривать отдельно. При этом последовательность, в которой рассматриваются эффекты протонов соседних групп, не имеет значения. Так, если ядро  $N_M$  имеет два химически различных соседних ядра  $N_A$  и  $N_X$ , то сигнал  $N_M$  расщепляется в дублет дублетов. Триплет будет наблюдаться лишь в том случае, если случайно  $J_{AM}$  и  $J_{MX}$  окажутся одинаковыми.

n	2 <sup>n</sup>	Multiplet Intensities - Pascal's triangle
0	1	1 Singlet (s)
1	2	1 1 Doublet (d)
2	4	1 2 1 Triplet (t)
3	8	1 3 3 1 Quartet (q)
4	16	1 4 6 4 1 Pentet
5	32	1 5 10 10 5 1 Sextet
6	64	1 6 15 20 15 6 1 Septet
7	128	1 7 21 35 35 21 7 1 Octet
8	256	1 8 28 56 70 56 28 8 1 Nonet

2. Расстояния между линиями мультиплетов в герцах (величины расщеплений) соответствуют константам спин-спинового взаимодействия между рассматриваемыми ядрами.

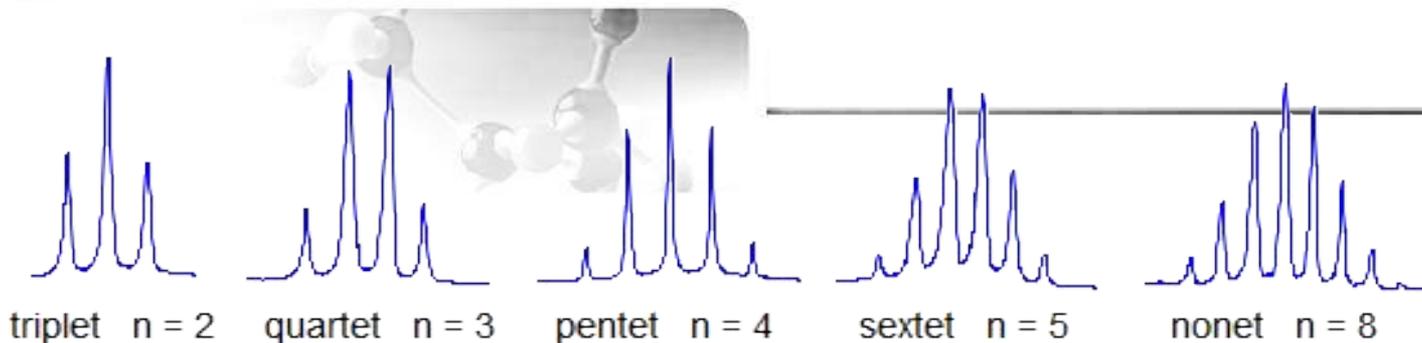
3. Относительные интенсивности линий внутри мультиплета соответствуют коэффициентам биномиального ряда  $1 : n/1 : n(n-1)/(2 \cdot 1) : n(n-1)(n-2)/(3 \cdot 2 \cdot 1) \dots$ . Эти коэффициенты можно определить из треугольника Паскаля.

n = 0									
1			1						
2			1	2	1				
3			1	3	3	1			
4			1	4	6	4	1		
5			1	5	10	10	5	1	
6			1	6	15	20	15	6	1

Треугольник Паскаля

n = 0	1
n = 1	1 1
n = 2	1 2 1
n = 3	1 3 3 1
n = 4	1 4 6 4 1
n = 5	1 5 10 10 5 1
n = 6	1 6 15 20 15 6 1

Intensities



1. Nuclei must be chemical shift **nonequivalent** to show obvious coupling to each other. Thus the protons of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  and benzene are all **singlets**. Equivalent protons are still coupled to each other, but the spectra do not show it. There are important exceptions to this rule: the coupling between shift equivalent but magnetically inequivalent nuclei can have profound effects on NMR spectra 2.  **$J$  coupling is mutual, i.e.  $J_{AB} = J_{BA}$  always.** Thus there is never just one nucleus which shows  $J$  splitting - there must be two, and they must have the same splitting constant  $J$ . However, both nuclei need not be protons - fluorine ( $^{19}\text{F}$ ) and phosphorus ( $^{31}\text{P}$ ) are two other common nuclei that have spin  $\frac{1}{2}$  and 100% abundance, so they will couple to all nearby protons (the other 100% spin  $\frac{1}{2}$  nuclei are  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{103}\text{Rh}$  and  $^{169}\text{Tm}$ ). If these nuclei are present in a molecule, there are likely to be splittings which are present in only one proton multiplet (i.e. not shared by two multiplets).

## И еще немного о химсдвигах и КССВ



$^1J$ -прямая константа через одну связь,  $^2J$ -геминальная константа через две связи,  $^3J$  - вицинальная константа через три связи,  $^4J$  и т. д.-дальние константы.

Прямая константа  $^1J$ . О прямой протон-протонной КССВ можно говорить лишь в случае молекулы водорода. Эту константу нельзя наблюдать экспериментально из-за совпадения химических сдвигов, двух протонов в молекуле, но ее можно вычислить, определив КССВ в молекуле HD. Константы взаимодействия пропорциональны гироманнитным отношениям ядер:

$$J_{\text{H,H}} = A \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}; \quad J_{\text{H,D}} = A \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{D}}; \quad J_{\text{H,H}}/J_{\text{H,D}} = \gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}} = 6,5,$$

где  $A$  – коэффициент пропорциональности;  $\gamma_{\text{H}}$  и  $\gamma_{\text{D}}$  – гироманнитные отношения протона и дейтерия.

Для молекулы HD  $^1J = 43$  Гц; следовательно,  $^1J_{\text{H,H}} = 43 \times 6,5 = 280$  Гц.



Прямые КССВ  $^1J_{C_{13}-H}$  являются причиной расщепления сигналов ЯМР  $^{13}C$  метиновых, метиленовых и метильных групп в дублеты, триплеты и квартеты. Константы  $^1J_{C_{13}-H}$  в наибольшей степени зависят от гибридизации атома углерода (возрастают с увеличением s-характера связи), а также от числа и электроотрицательности заместителей при атоме углерода (возрастают с ростом электроотрицательности заместителей и их числа)

Таблица 5.5. Зависимость КССВ  $^1J_{C,H}$  от гибридизации атома углерода

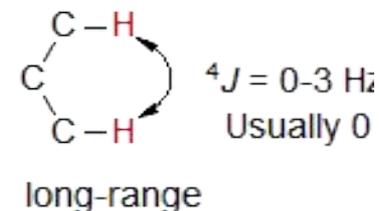
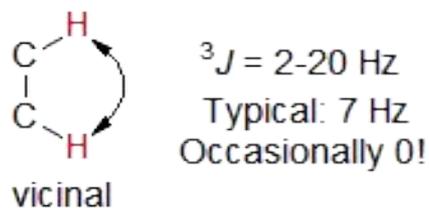
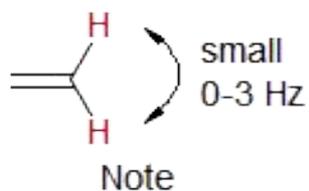
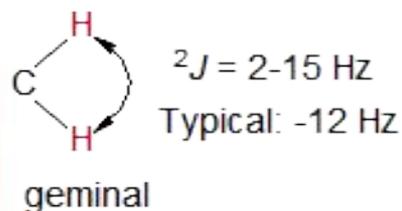
Соединение	Гибридизация атома углерода	КССВ, Гц
Этан	$sp^3$	125
Этилен	$sp^2$	156
Ацетилен	$sp$	249

Таблица 5.6. Зависимость КССВ  $^1J_{C,H}$  от электроотрицательности заместителей и их числа

Соединение	КССВ, Гц	Соединение	КССВ, Гц
Этан, $CH_3CH_3$	125	Метилхлорид, $CH_3Cl$	150
Метанол, $CH_3OH$	141	Метиленхлорид, $CH_2Cl_2$	178
Нитрометан, $CH_3NO_2$	146	Хлороформ, $CHCl_3$	209

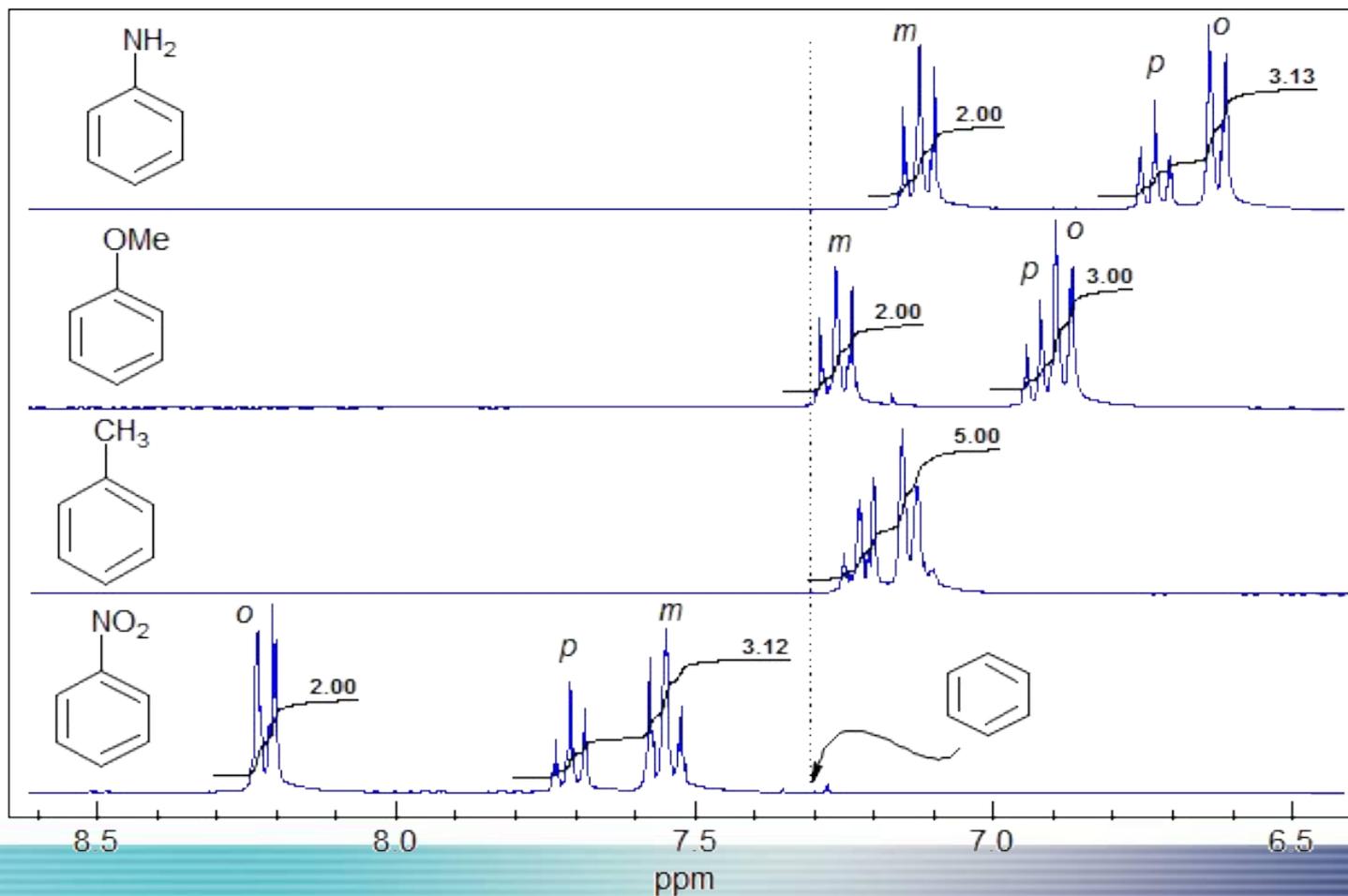


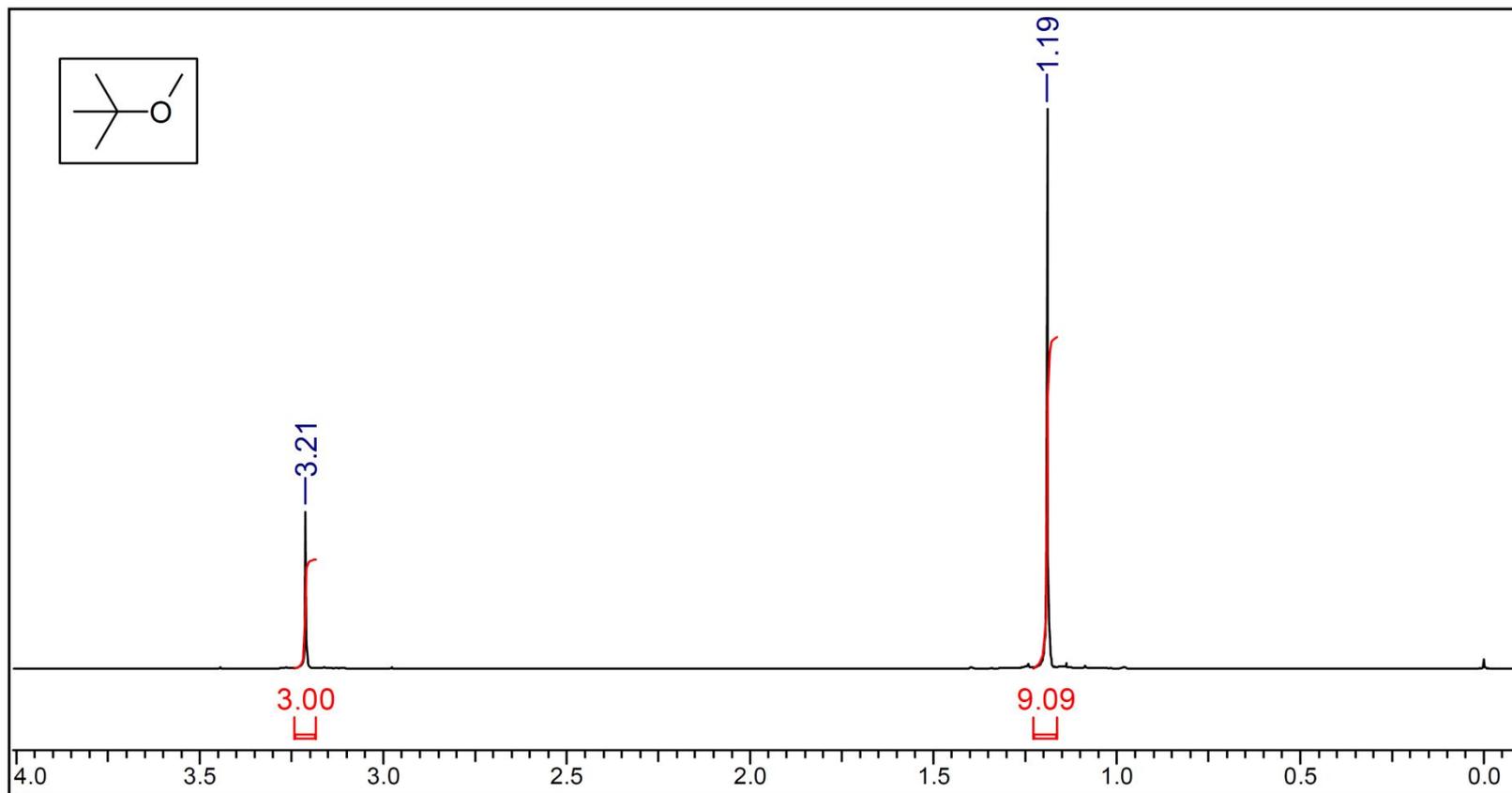
Protons two ( $^2J$ , geminal) or three bonds ( $^3J$ , vicinal) apart are usually coupled to each other, more remote protons ( $^4J$ ,  $^5J$ ) may be if geometry is right, or if  $\pi$ -systems (multiple bonds) intervene. Long range couplings ( $^4J$  or greater) are usually small, typically  $<0.5$  Hz, but up to 3 Hz in some cases where there are intervening bonds.

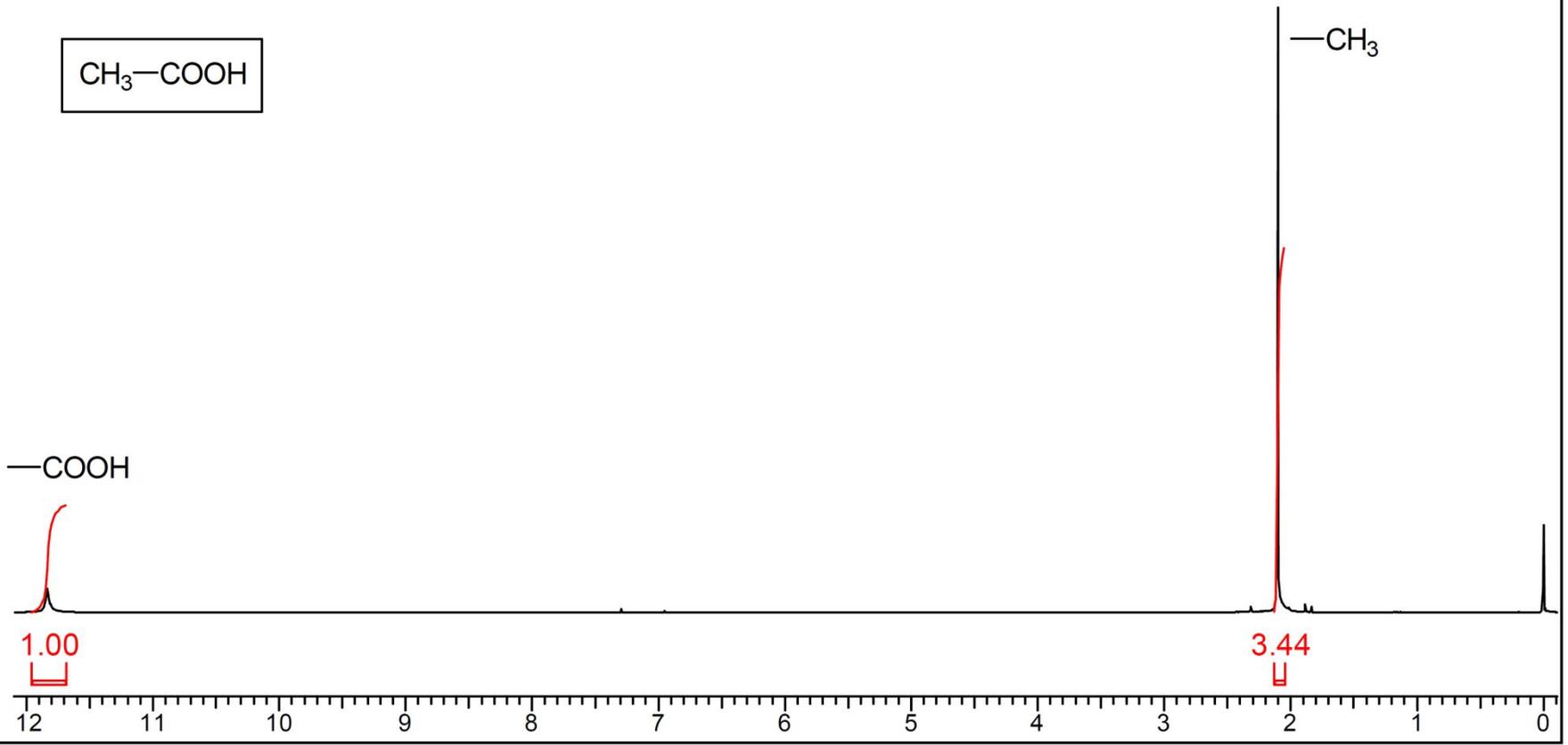
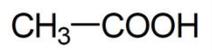


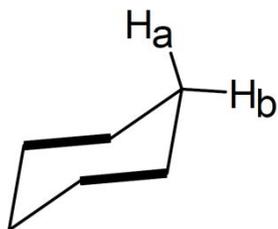
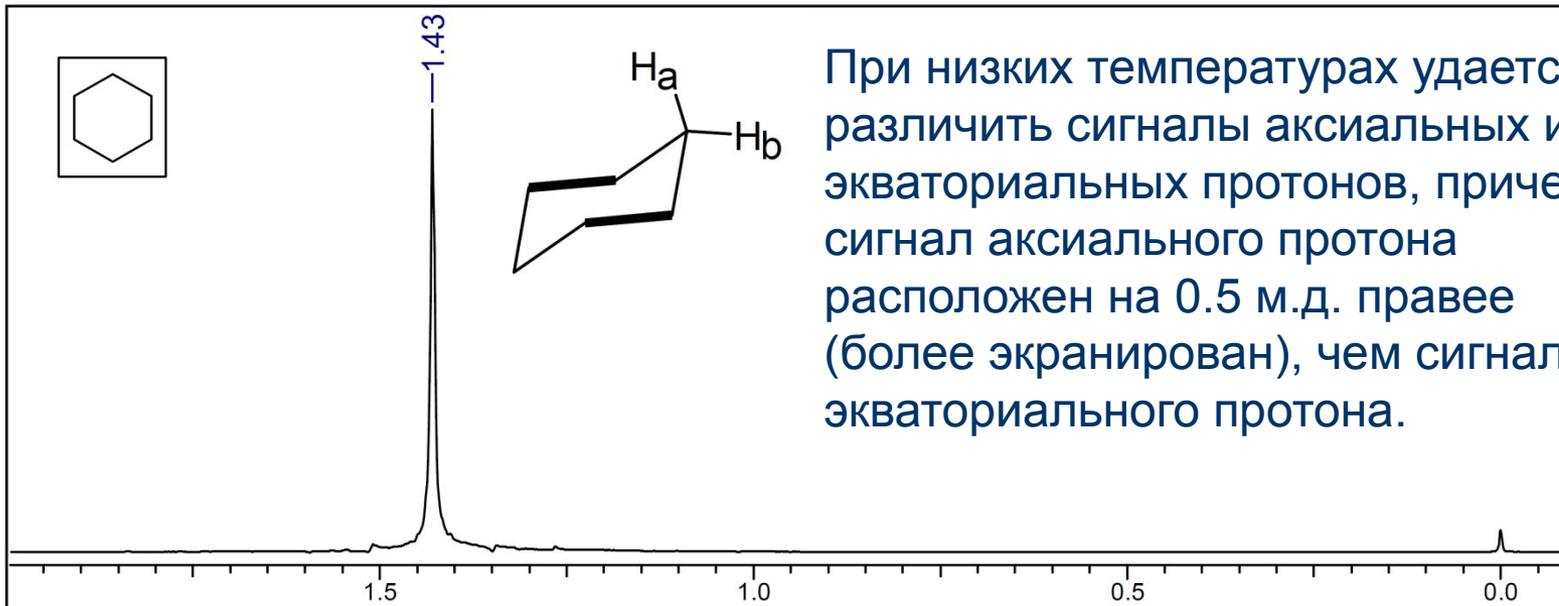
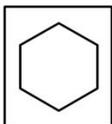
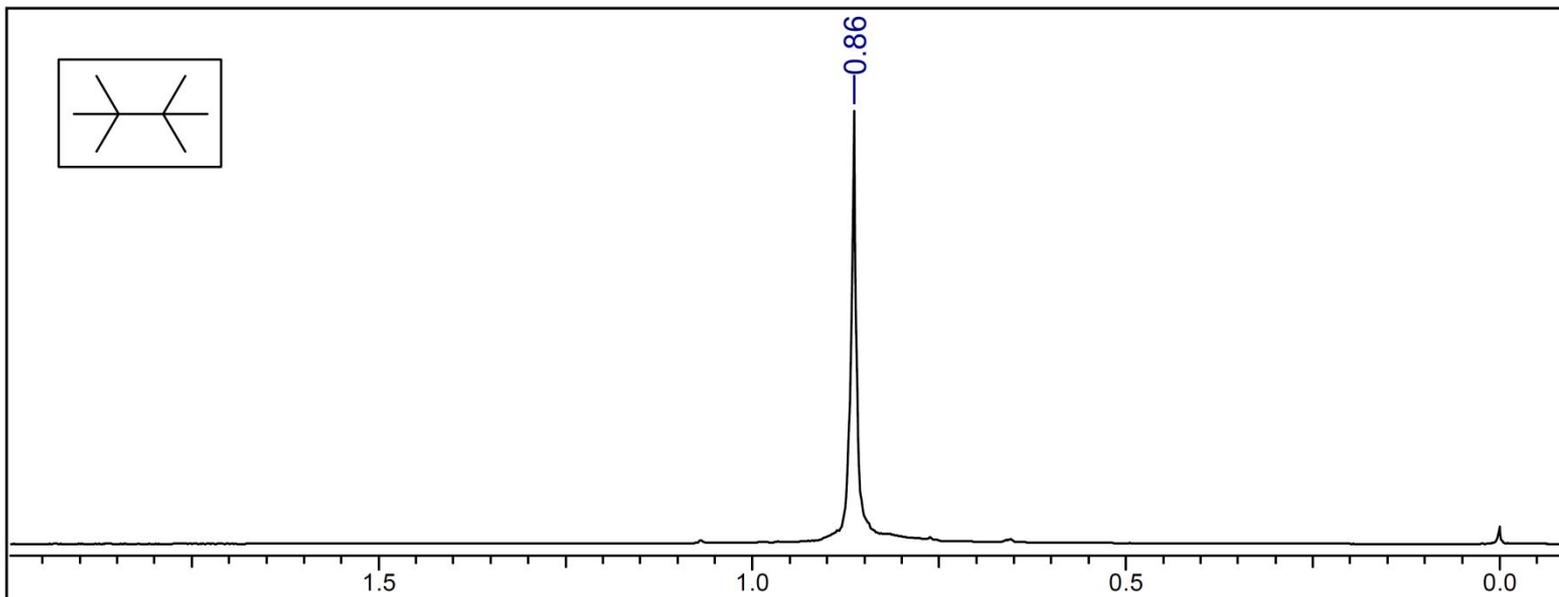
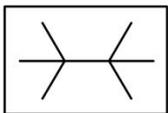


## Зависимость химсдвигов от акцепторности заместителя



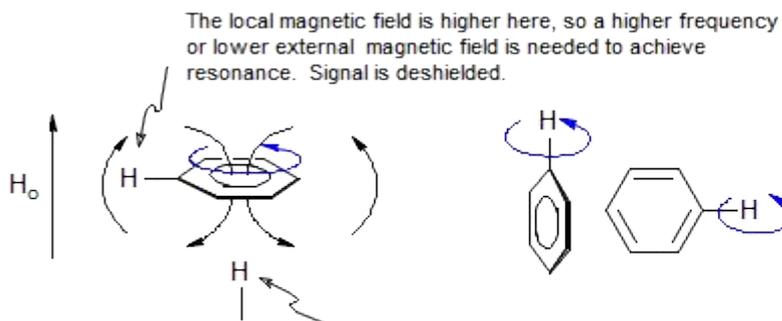
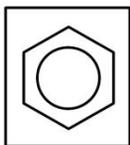




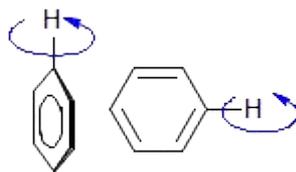


При низких температурах удается различить сигналы аксиальных и экваториальных протонов, причем сигнал аксиального протона расположен на 0.5 м.д. правее (более экранирован), чем сигнал экваториального протона.

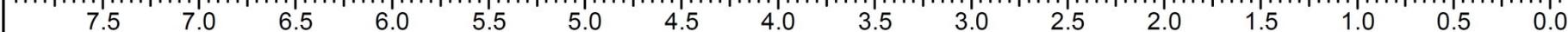
7.33



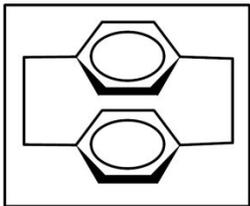
The local magnetic field is lower here, so a lower frequency or a higher external field magnetic field is needed to achieve resonance. Signal is shielded.



When the benzene ring is oriented with the ring parallel to the magnetic field, the electron circulation is much weaker. The shielding effects in these orientations do not cancel the deshielding effects in the other orientation.



6.48



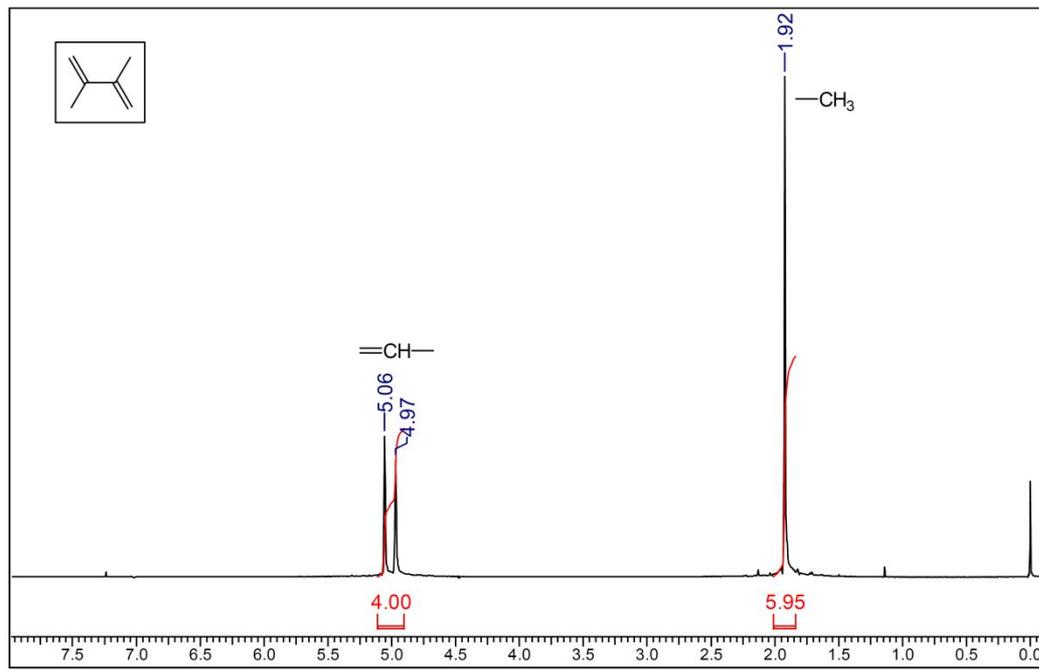
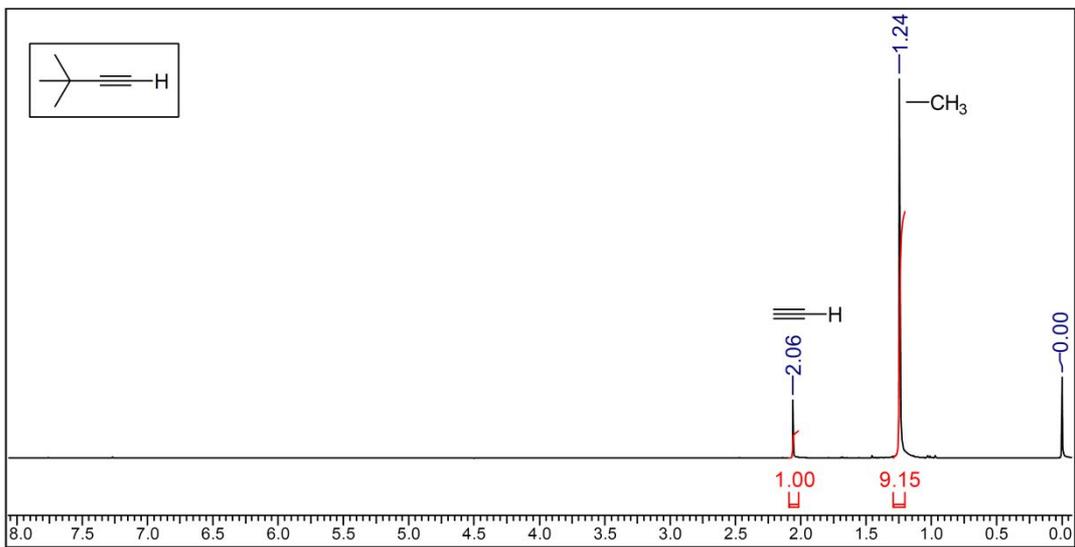
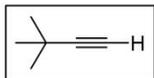
Сигналы ароматических протонов [2.2] парацicloфана расположены при 6.5 м.д. - т.е. они менее дезэкранированы, чем в бензоле, т. к. попадают одновременно в области дезэкранирования "своего" кольца и экранирования - второй ароматической системы.

3.07

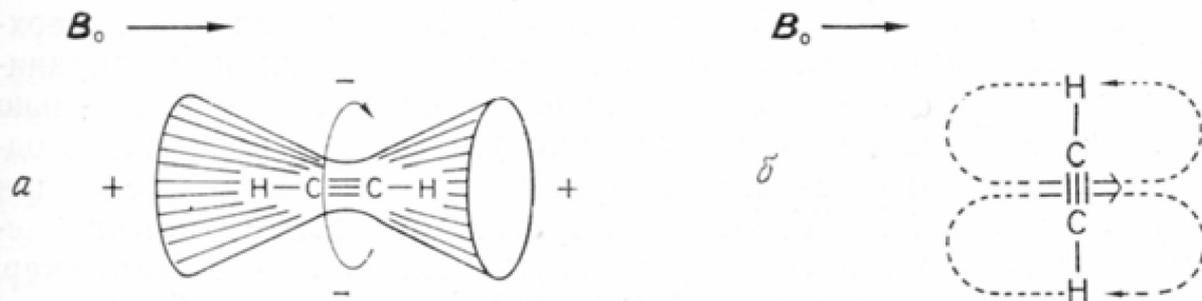
8.00

8.03

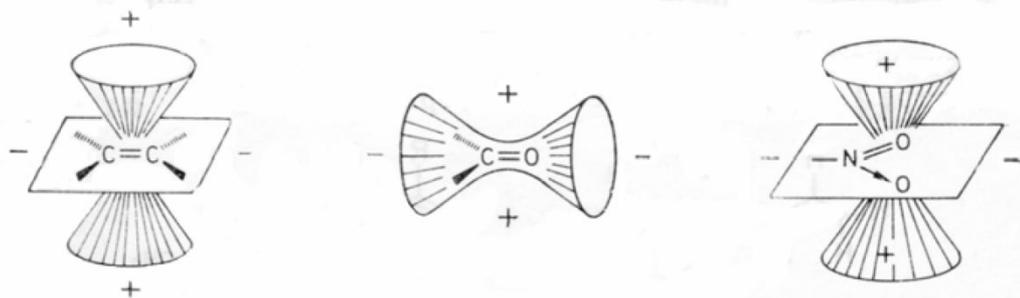
6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0

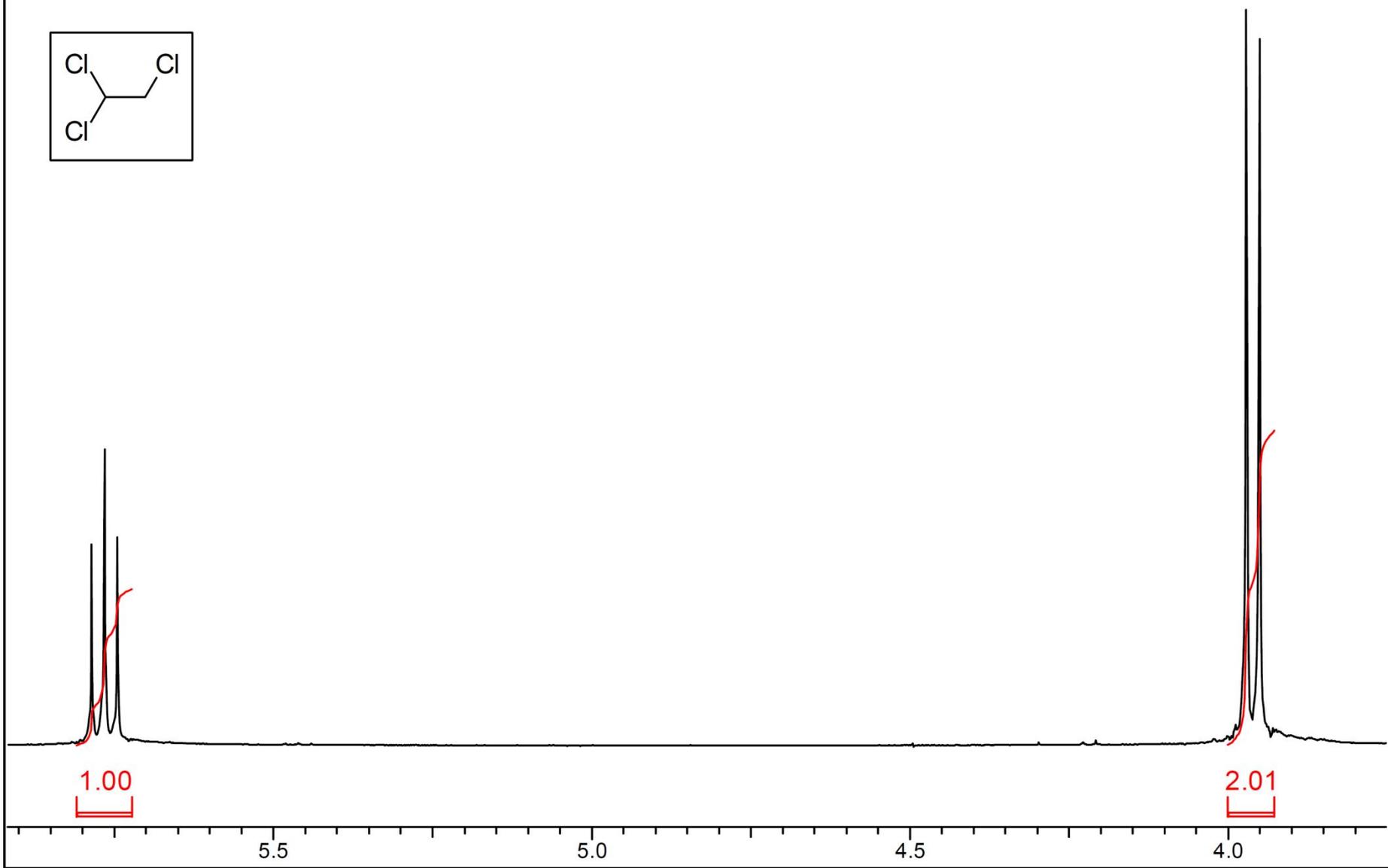
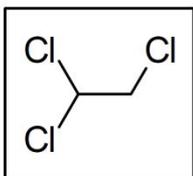


В алкинах сигналы протонов  $C\equiv C-H$  расположены при  $\sim 3$  м.д. В то же время в алкенах сигналы винильных протонов  $-CH=$  расположены в **области 5-6 м.д.**, т.е. протоны, связанные с *менее* электроотрицательным атомом ( $sp^2$ -гибризованным), оказываются *более* дезэкранированными. Для объяснения этого факта также привлекается понятие об областях экранирования. В алкинах "в конусе"  $C\equiv C$  находится область экранирования:

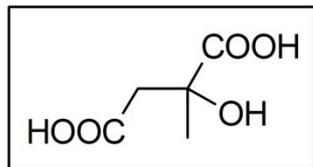


в алкенах и карбонильных соединениях (и вообще, в случае  $sp^2$ -гибризованного атома C) в плоскости  $sp^2$ -гибризованной системы расположена область дезэкранирования:

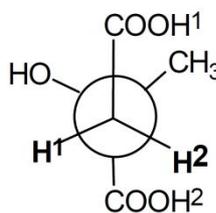




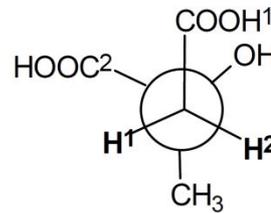
40



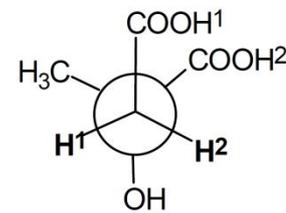
D<sub>2</sub>O



1

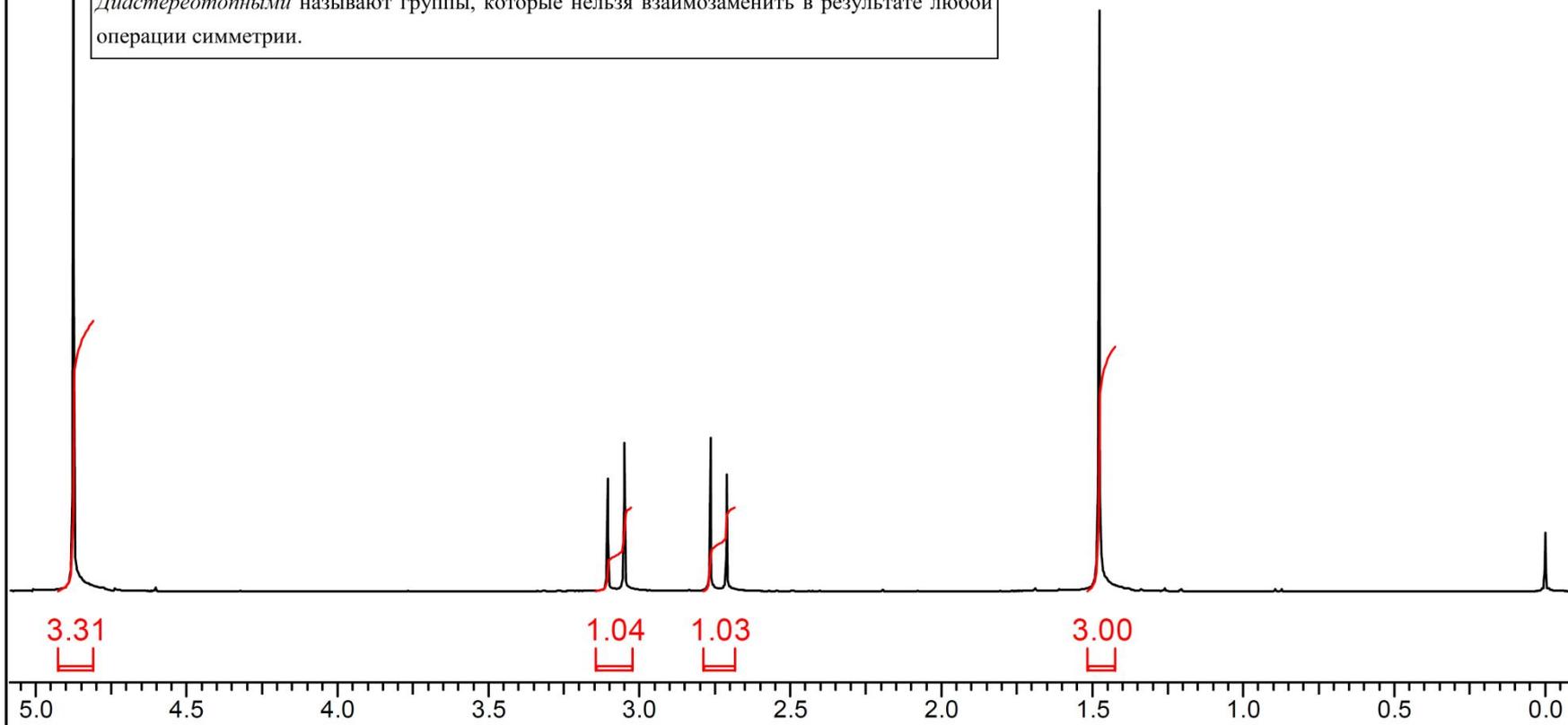


2



3

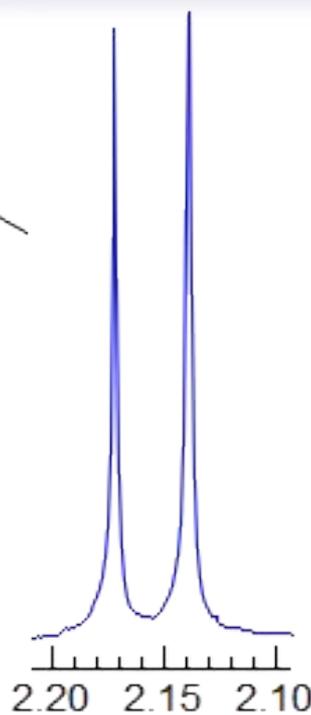
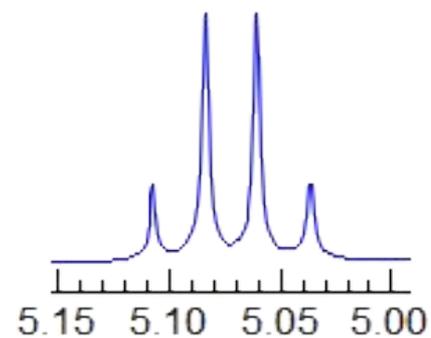
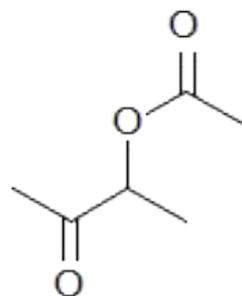
Диастереотопными называют группы, которые нельзя взаимозаменить в результате любой операции симметрии.





300 MHz  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CDCl}_3$

Source: Aldrich Spectra Viewer/Reich



30 20 10 0 Hz

5.88

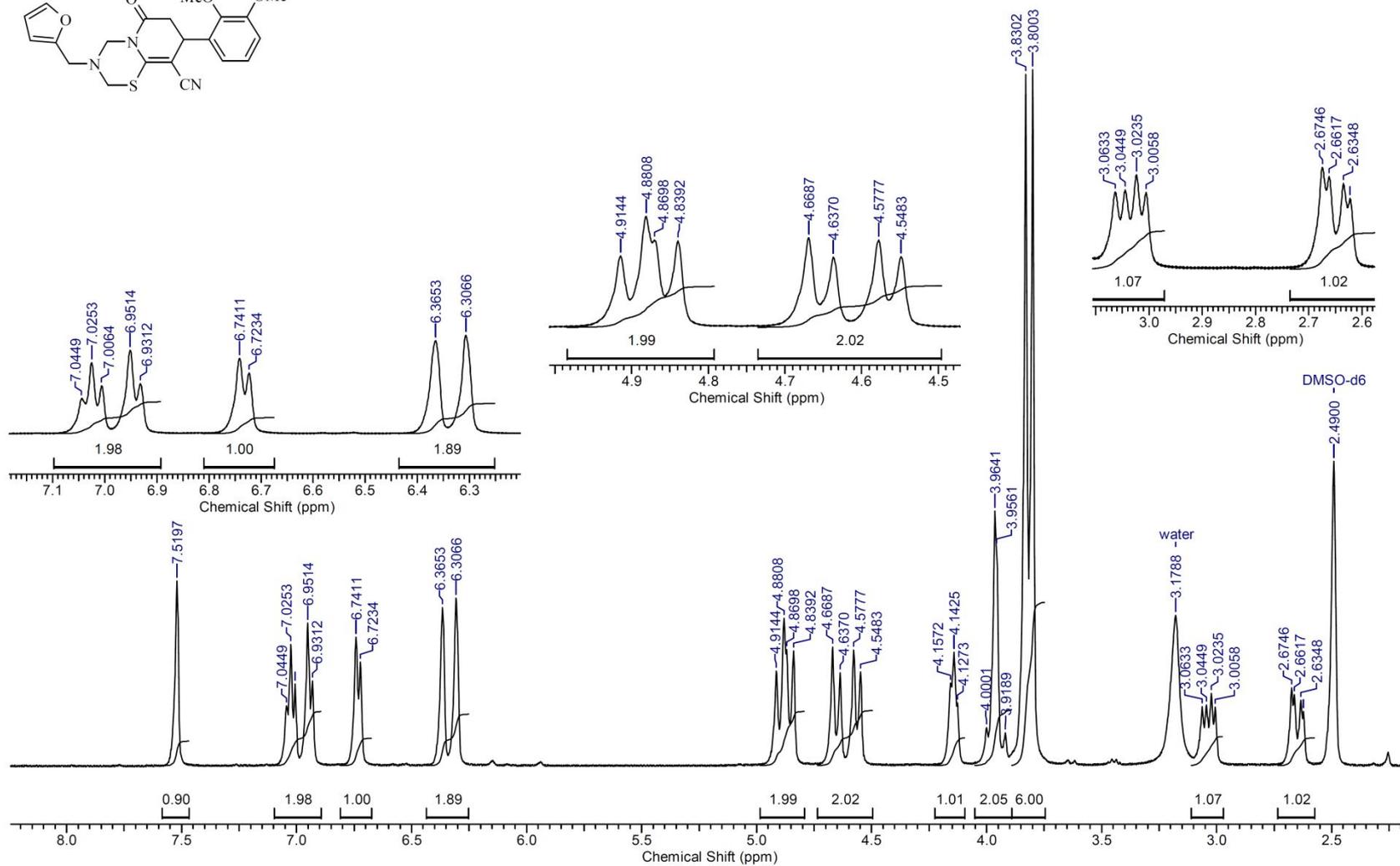
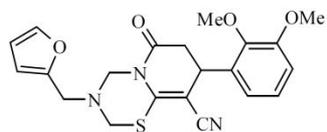
2.91

1.40

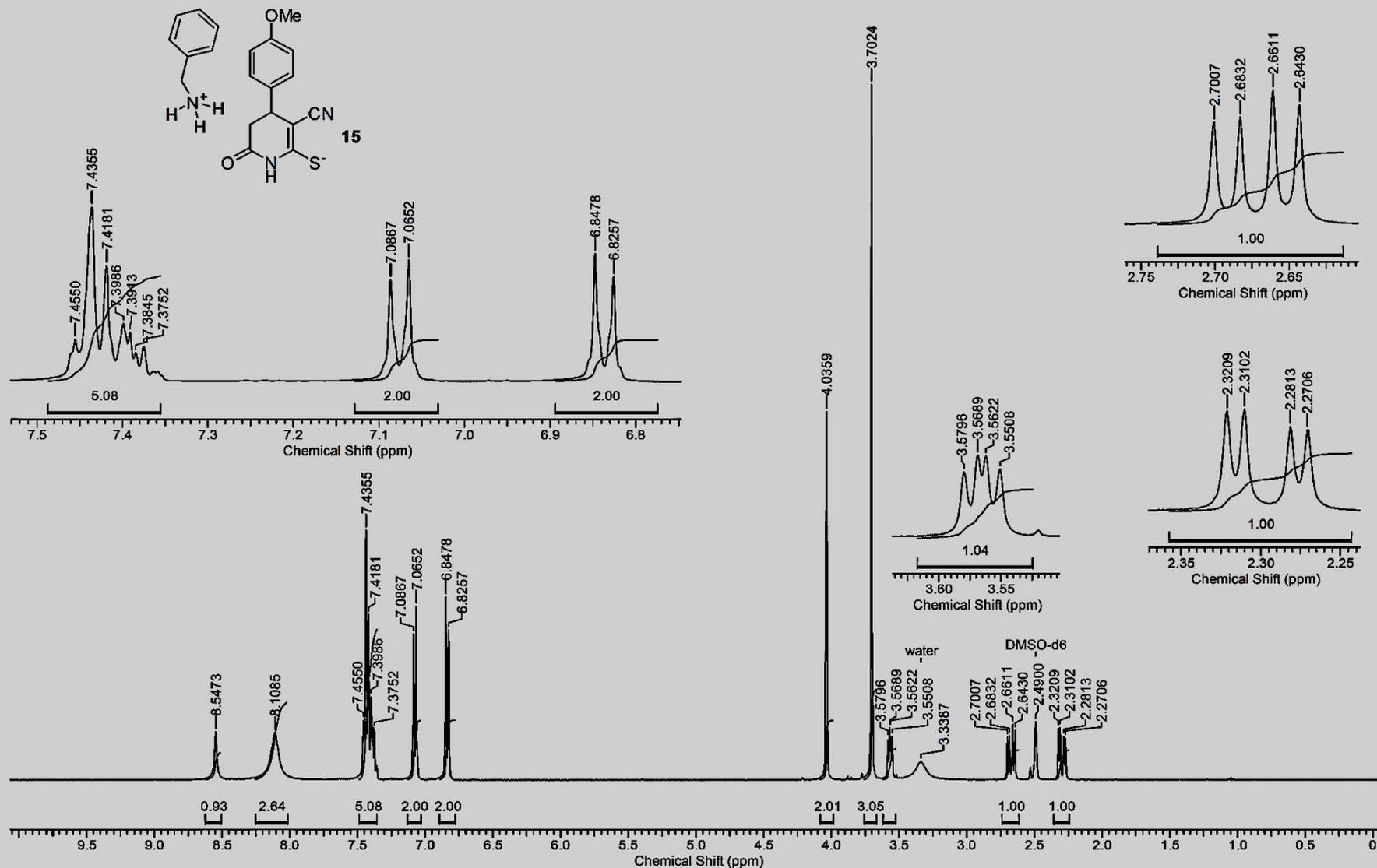
1.00

ppm

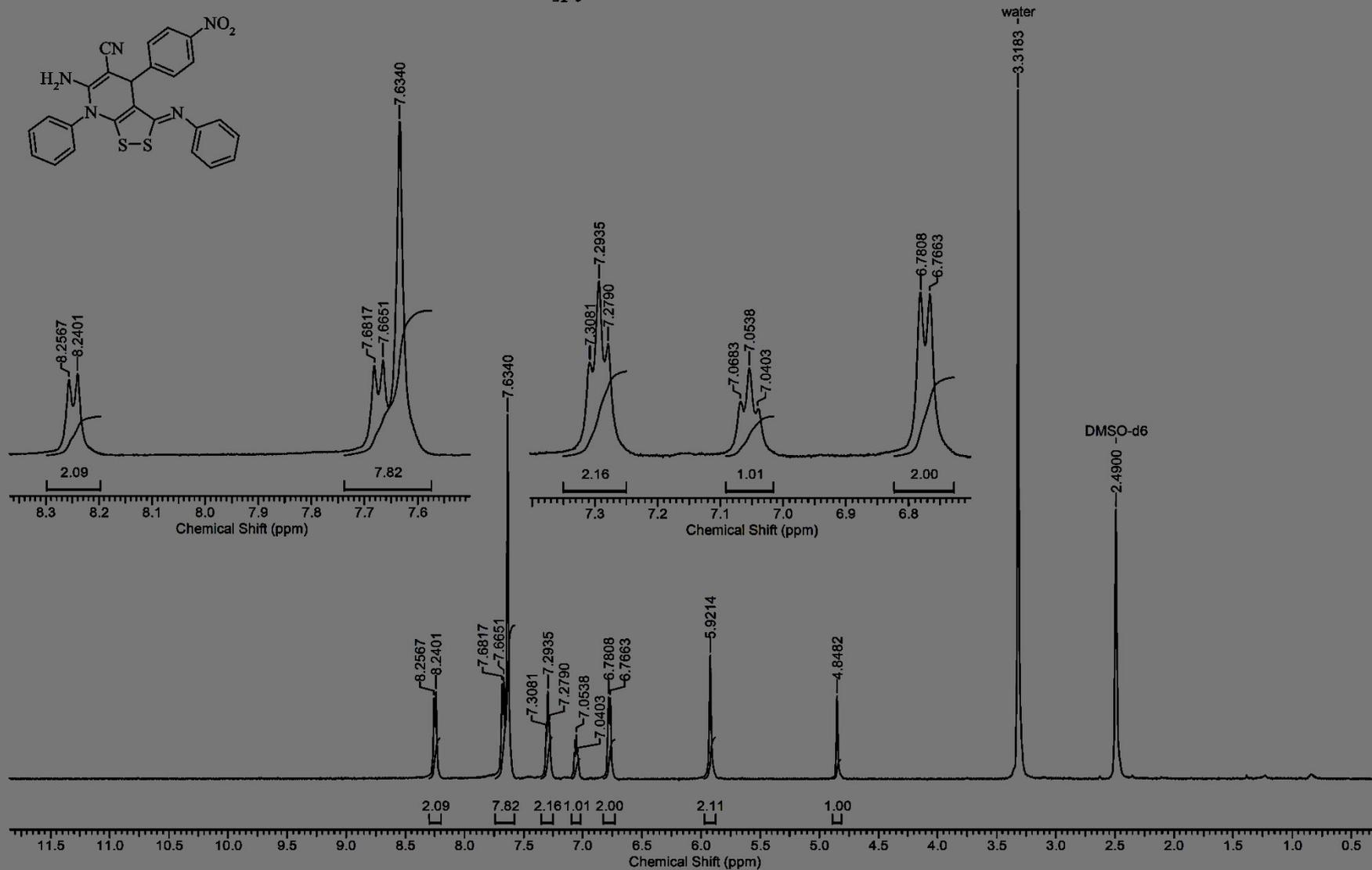
<sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz) of 3-(2-furylmethyl)-8-(2,3-dimethoxyphenyl)-6-oxo-3,4,7,8-tetrahydro-2H,6H-pyrido[2,1-b][1,3,5]thiadiazine-9-carbonitrile **8**{20,4}



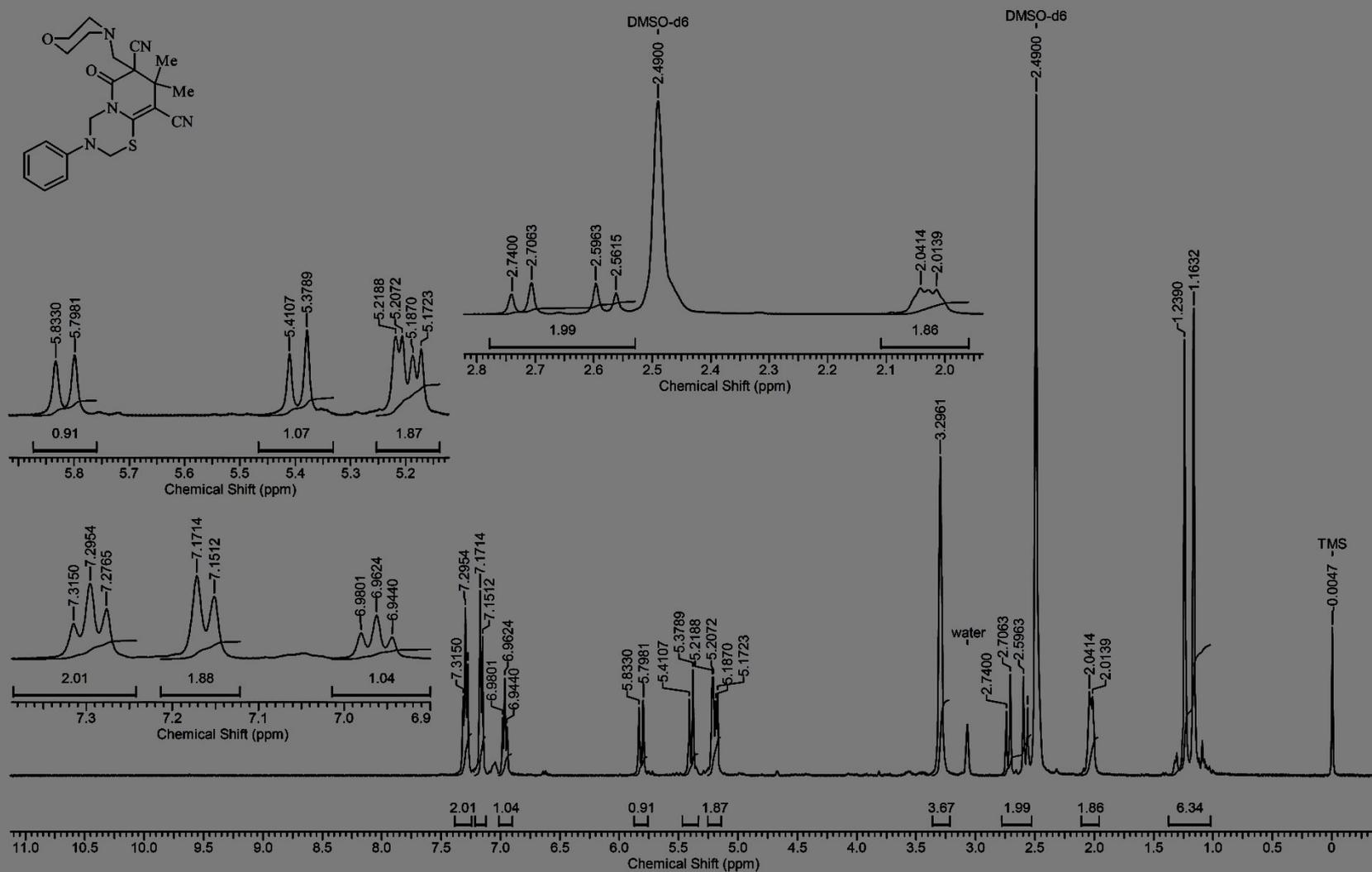
<sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz) of benzylammonium 3-cyano-4-(4-methoxyphenyl)-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyridine-2-thiolate (15)

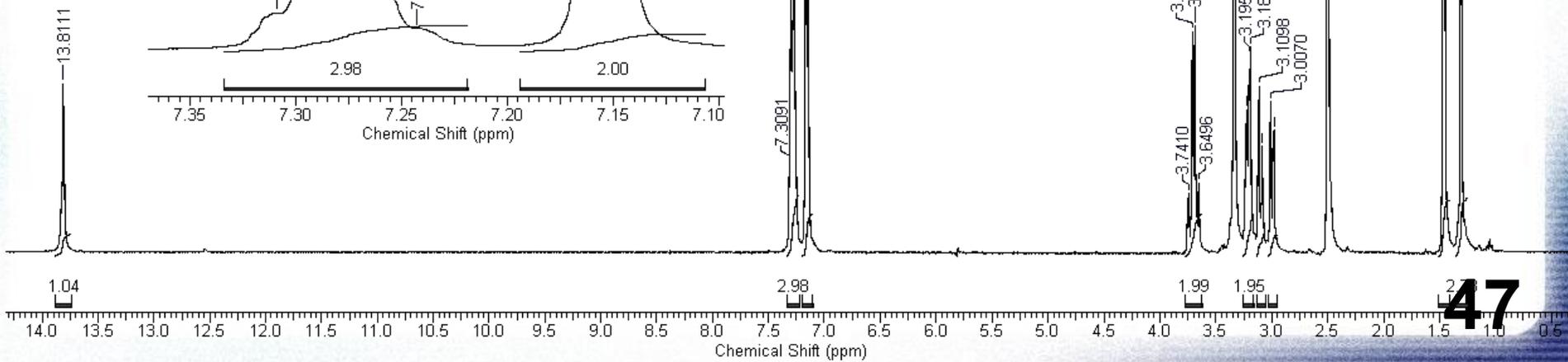
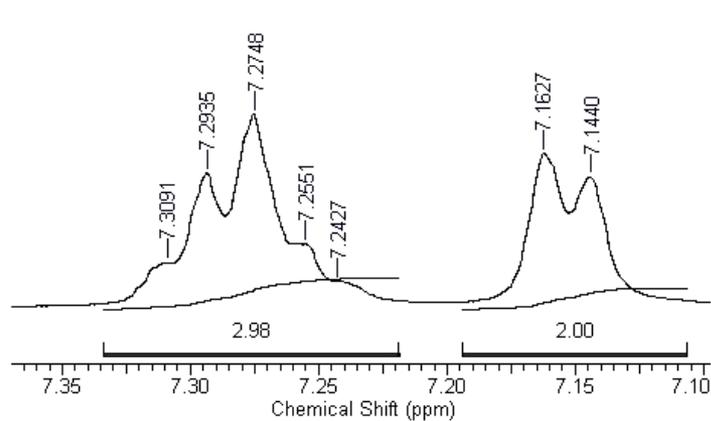
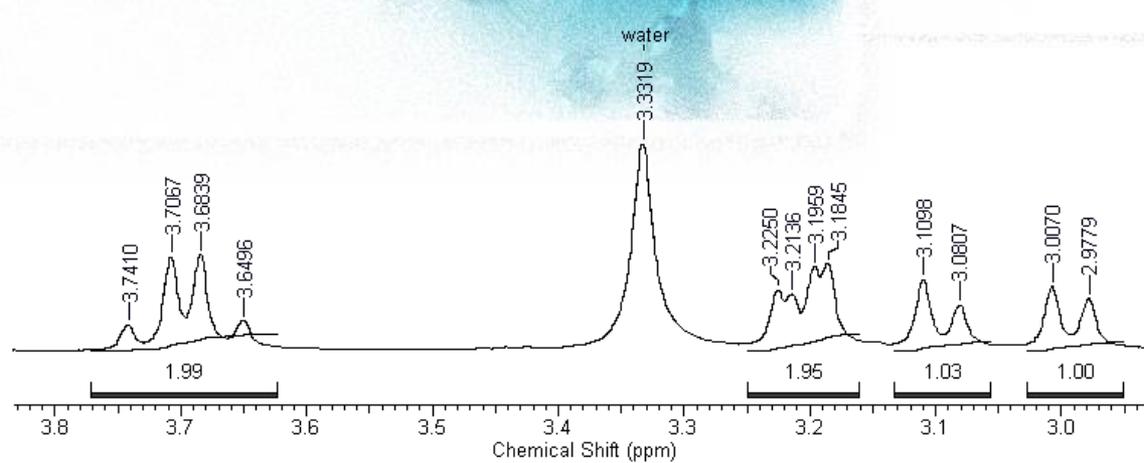
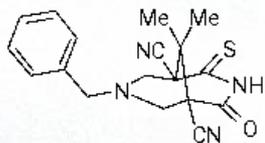


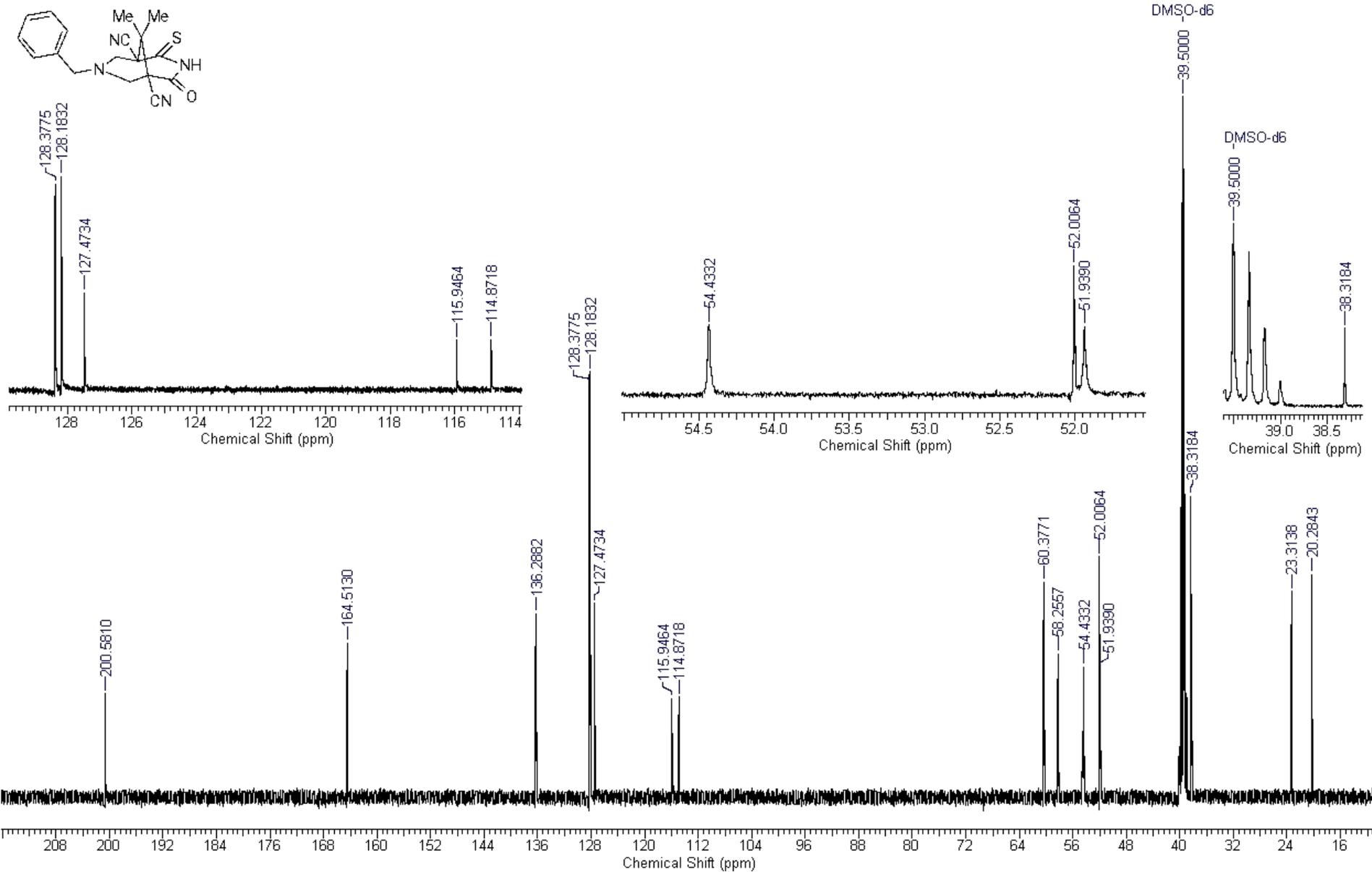
$^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of 6-amino-4-(4-nitrophenyl)-7-phenyl-3-(phenylimino)-4,7-dihydro-3*H*-[1,2]dithiolo[*b*]pyridine-5-carbonitrile **4b**



<sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CCl<sub>4</sub>-DMSO-*d*<sub>6</sub>) of 8,8-dimethyl-7-(morpholin-4-ylmethyl)-6-oxo-3-phenyl-3,4,7,8-tetrahydro-2*H*,6*H*-pyrido[2,1-*b*][1,3,5]thiadiazin-7,9-dicarbonitrile (**5a**)

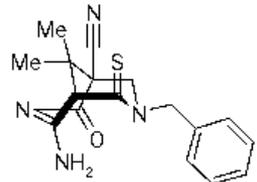




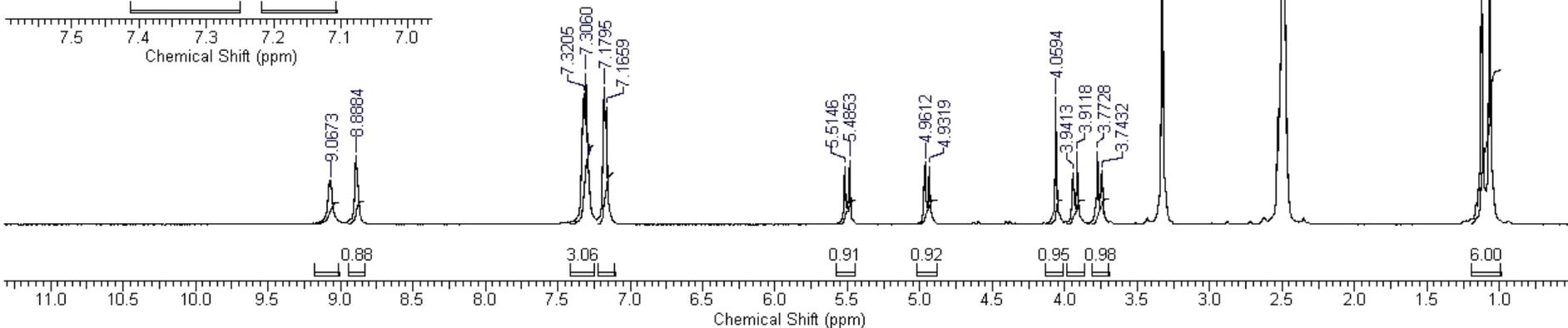
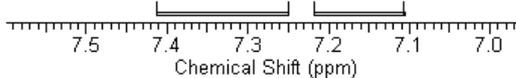
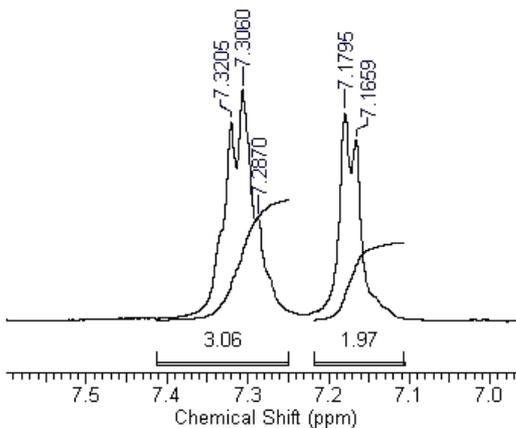
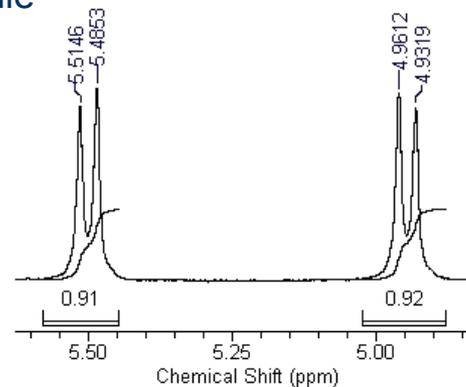
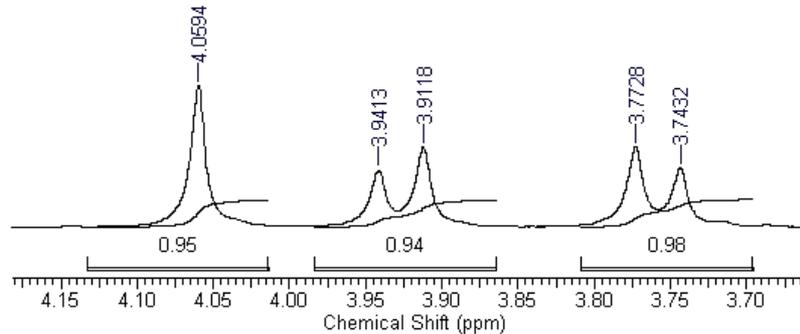


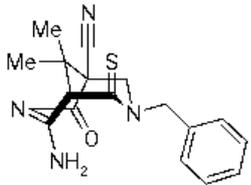
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц):  
1.30 (3H, с, Me); 1.46 (3H, с, Me); 3.00 (1H, д,  $^2J = 11.6$ ,  $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ ); 3.10 (1H, д,  $^2J = 11.6$ ,  $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ ); 3.19-3.23 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ ); 3.70 (2H, АВ-к,  $^2J = 13.7$ ,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ); 7.15 (2H, д,  $^3J = 7.5$ , Ph); 7.24-7.31 (3H, м, Ph); 13.81 (1H, с, NH).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 20.3 (Me); 23.3 (Me); 38.3 (C-9); 51.9 (C-1 или C-5); 52.0 (C-6 или C-8); 54.4 (C-5 или C-1); 58.3 (C-8 или C-6); 60.4 ( $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ); 114.9 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 115.9 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 127.5 (C-Ar); 128.2 (C-Ar); 128.4 (C-Ar); 136.3 (C-Ar); 164.5 (C=O); 200.6 (C=S).

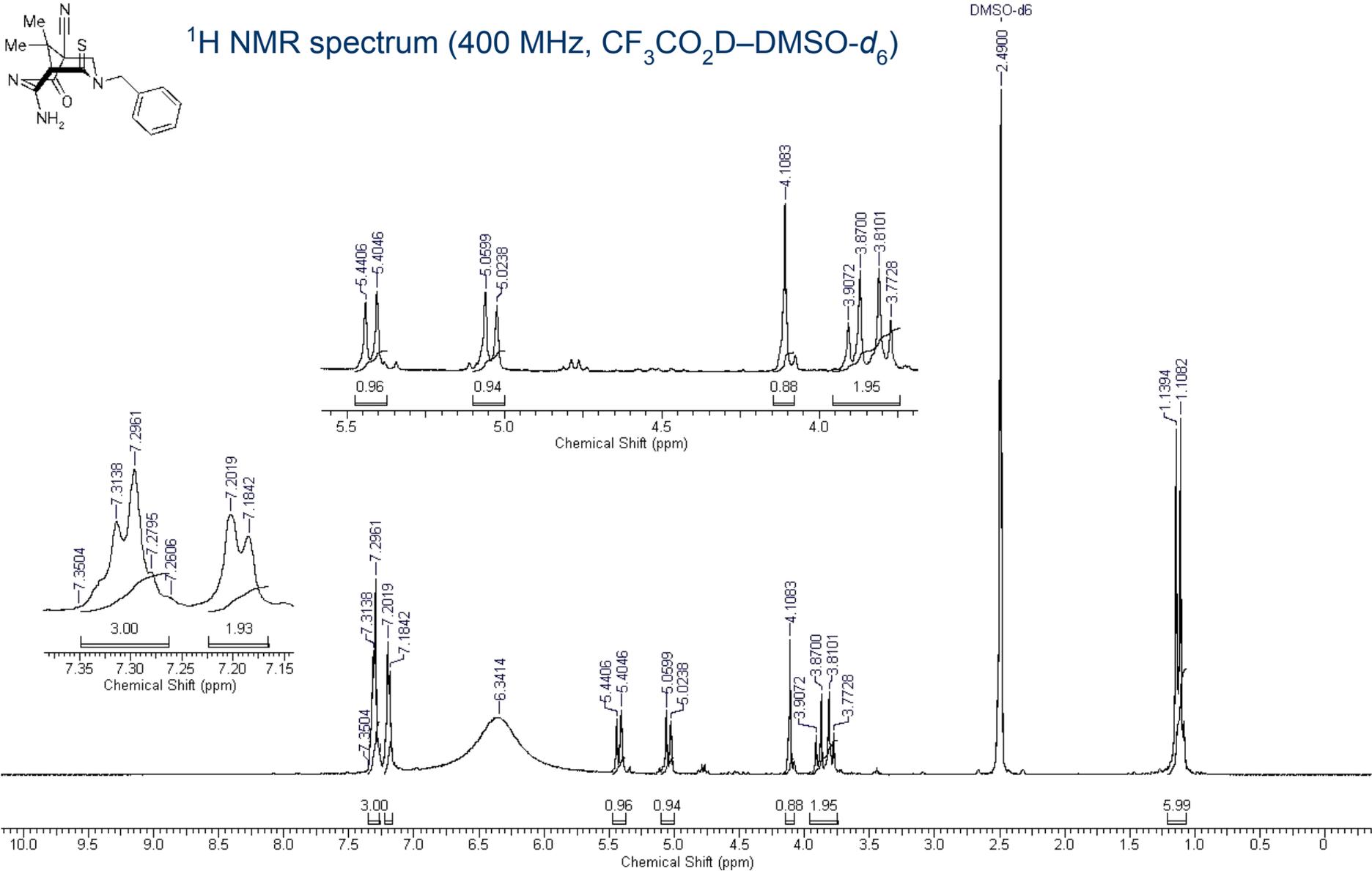


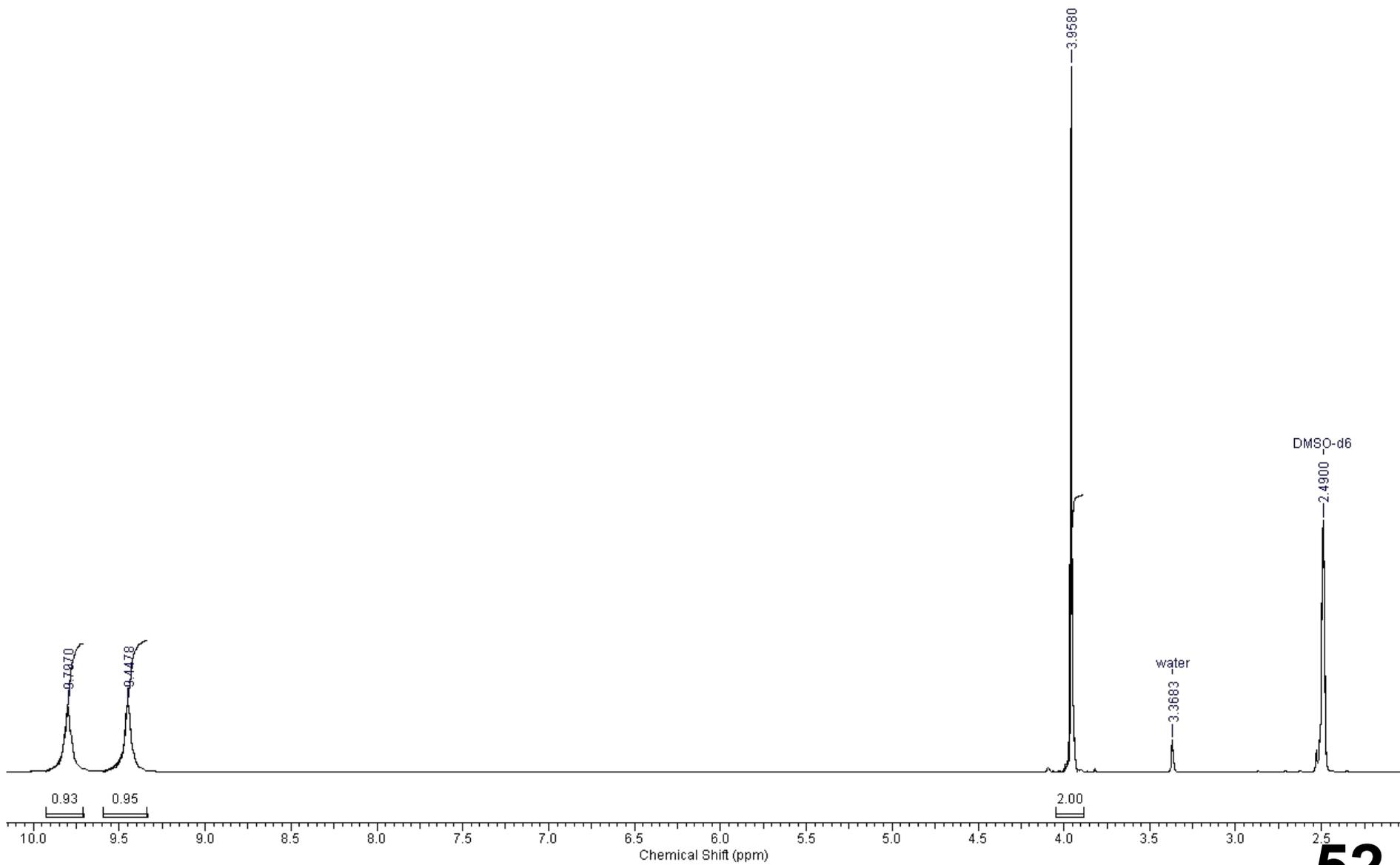
$^1\text{H}$  NMR spectrum (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) of 4-amino-7-benzyl-9,9-dimethyl-2-oxo-6-thioxo-3,7-diazabicyclo[3.3.1]non-3-ene-1-carbonitrile

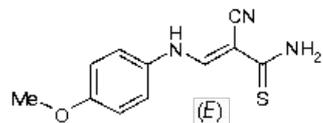




<sup>1</sup>H NMR spectrum (400 MHz, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D–DMSO-d<sub>6</sub>)

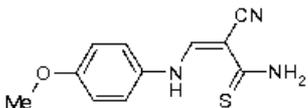




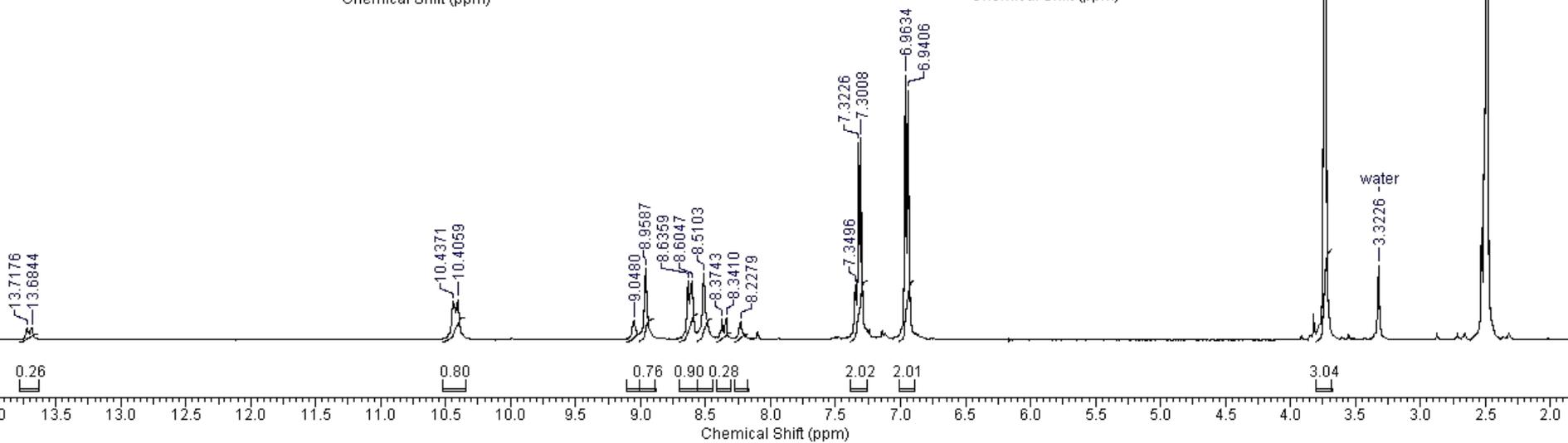
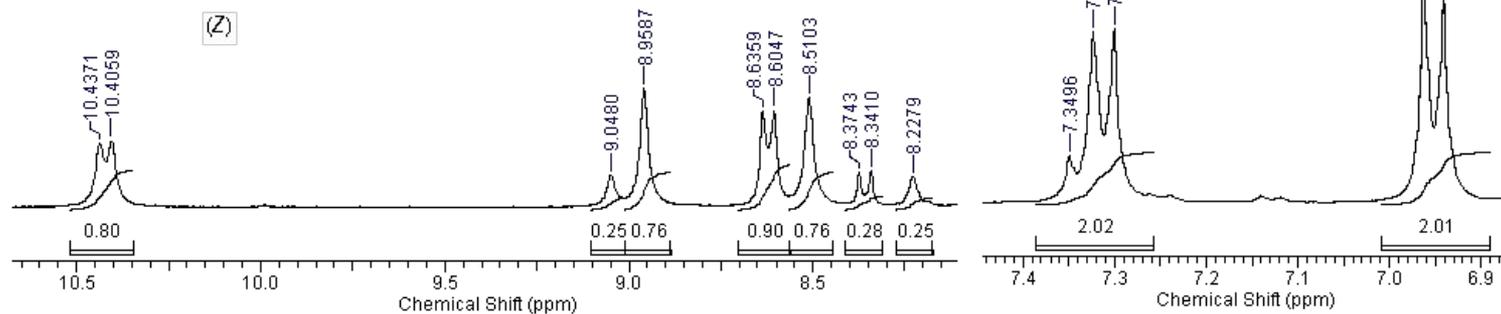


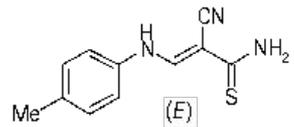
(E)

+

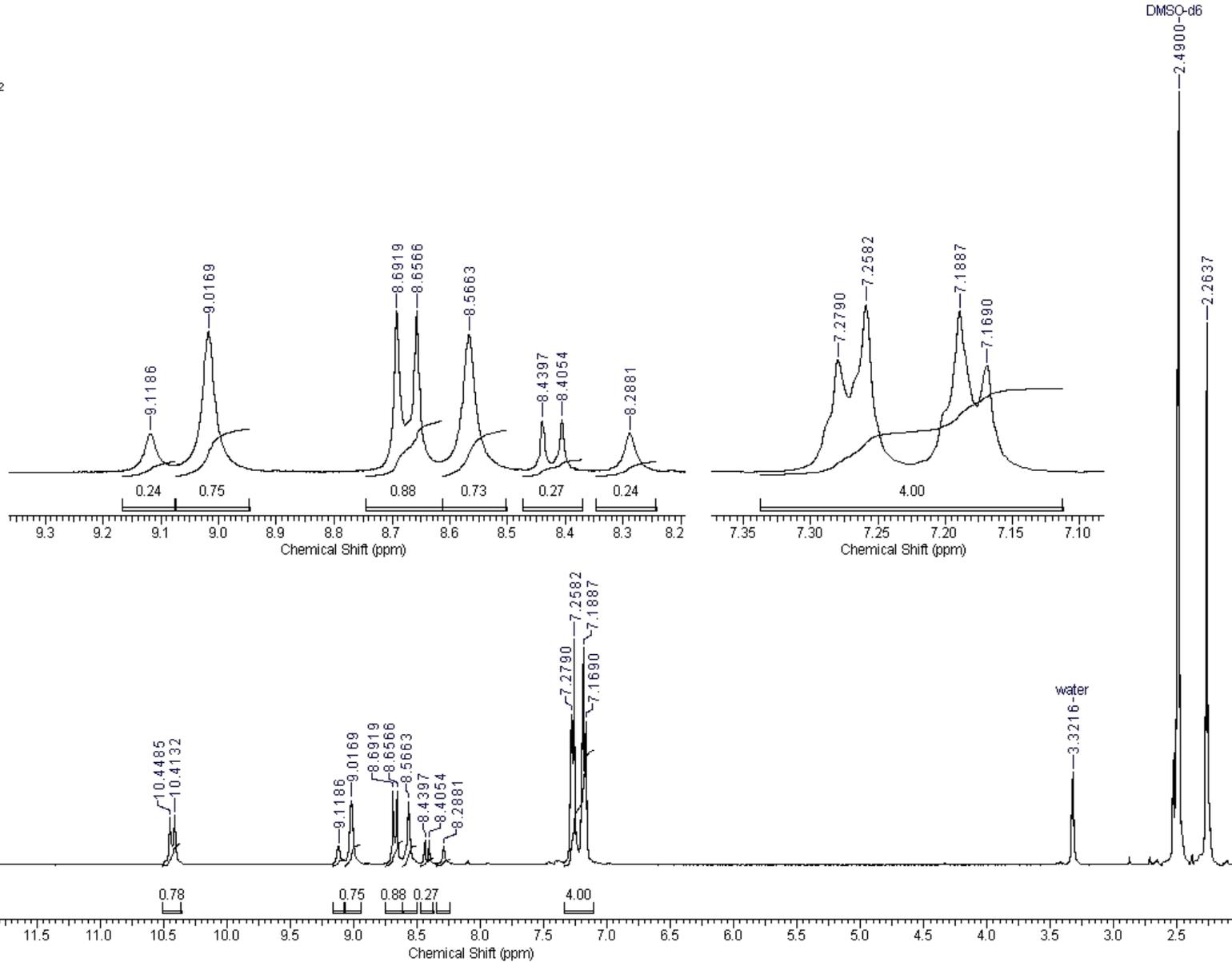
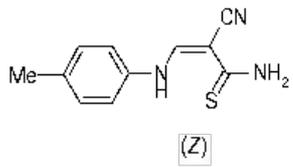


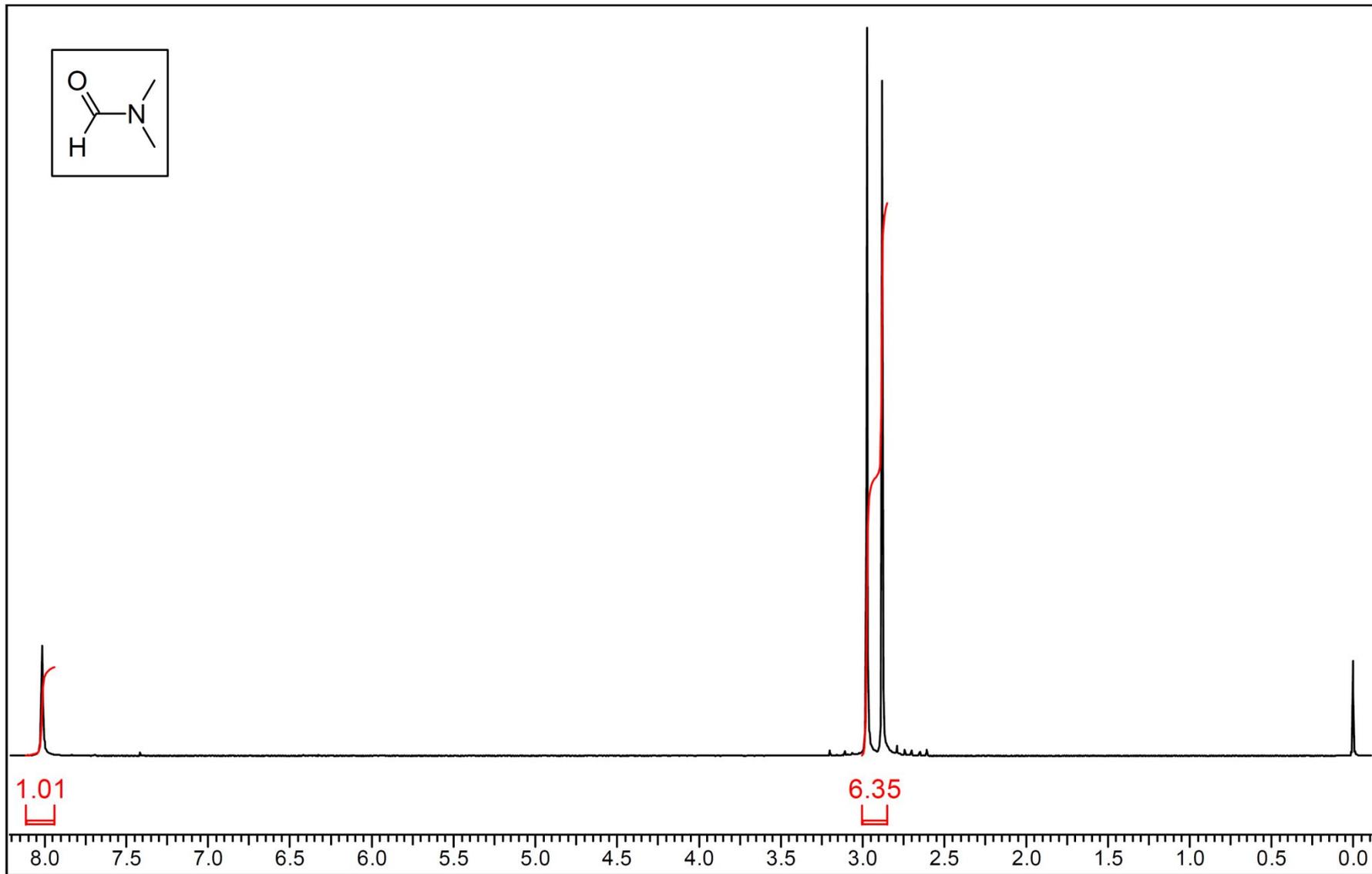
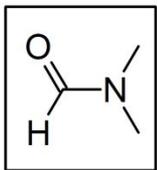
(Z)

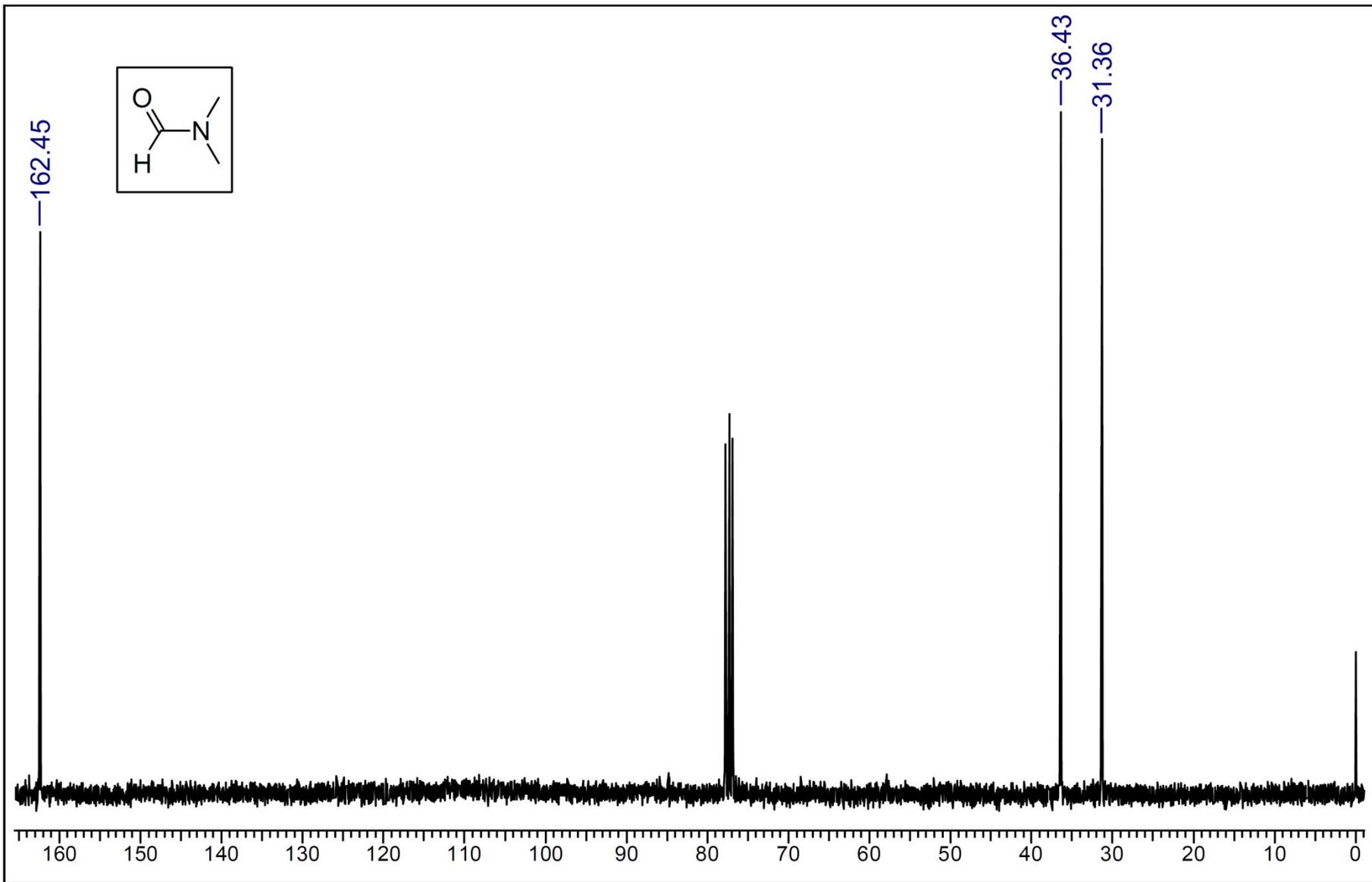




+





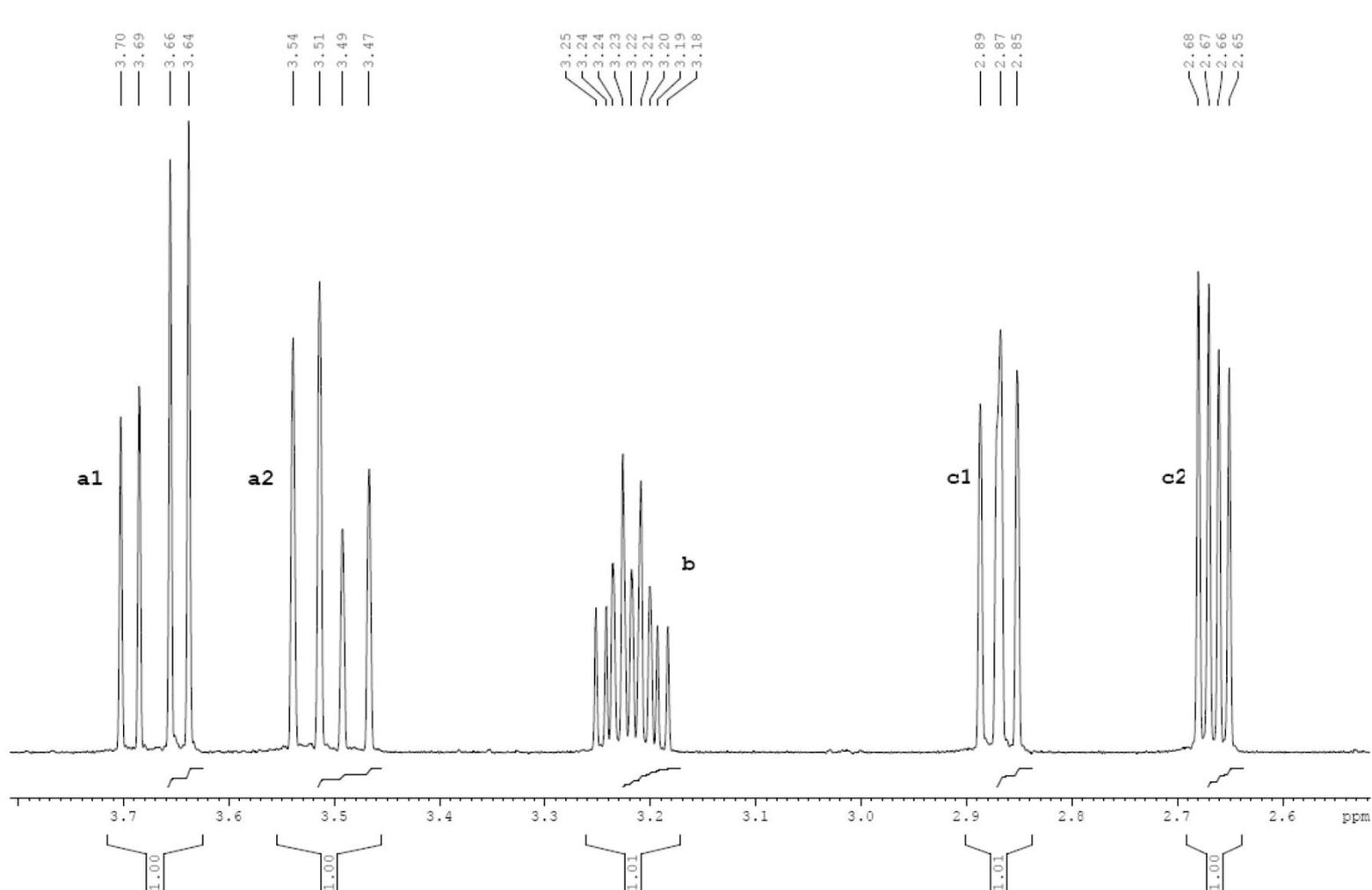
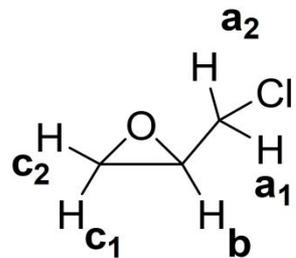


56

### 13. Эпихлоргидрин (1 – хлор – 2,3 – эпоксипропан).

Растворитель: дейтерированный метилен

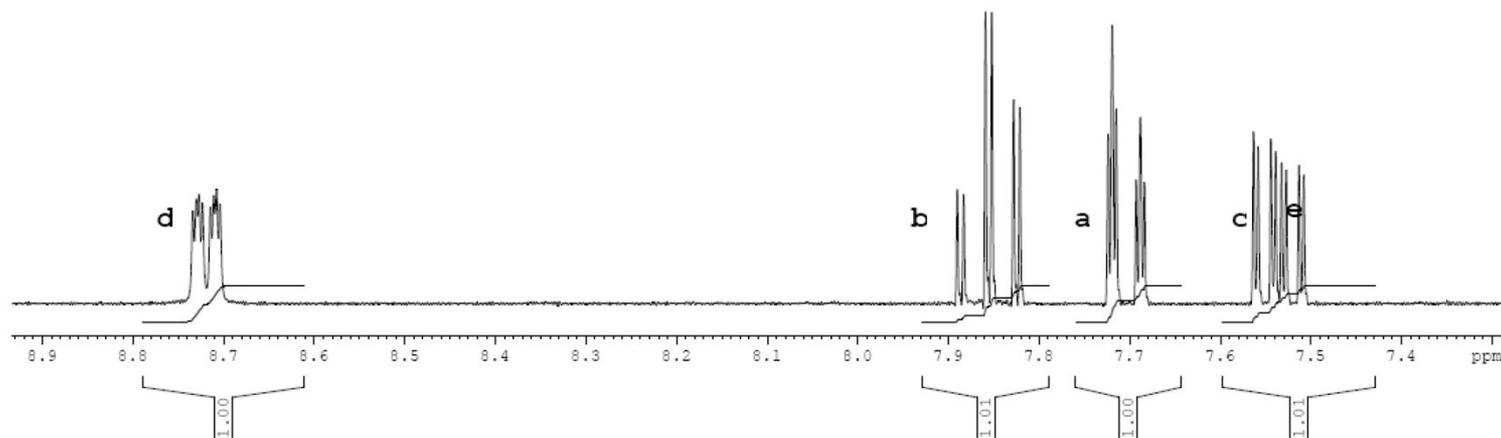
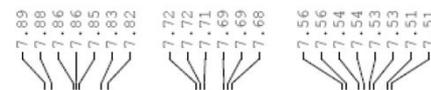
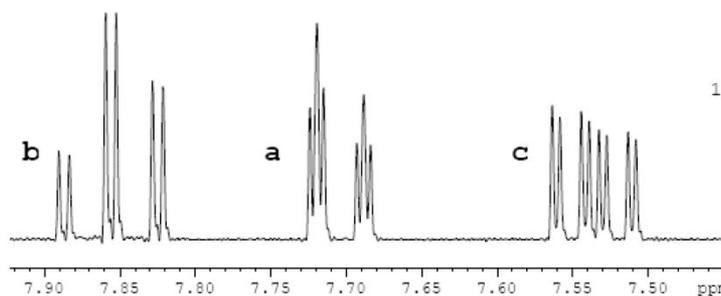
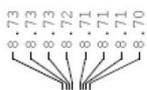
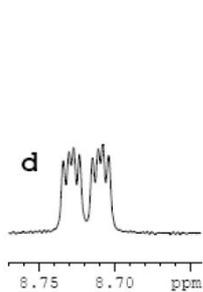
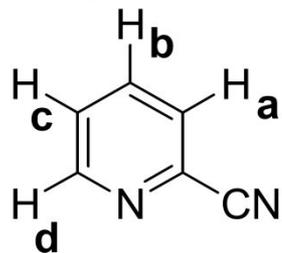
Химический сдвиг стандарта: 5,28 м.д.



# 14. 2-Цианопиридин

Химический сдвиг стандарта: 7,25 м.д.

Растворитель: дейтерированный хлороформ





Thanks for your  
patience and attention

