



**ЯМР-
СПЕКТРОСКОП
ИЯ**

Факторы, определяющие протонные химические сдвиги

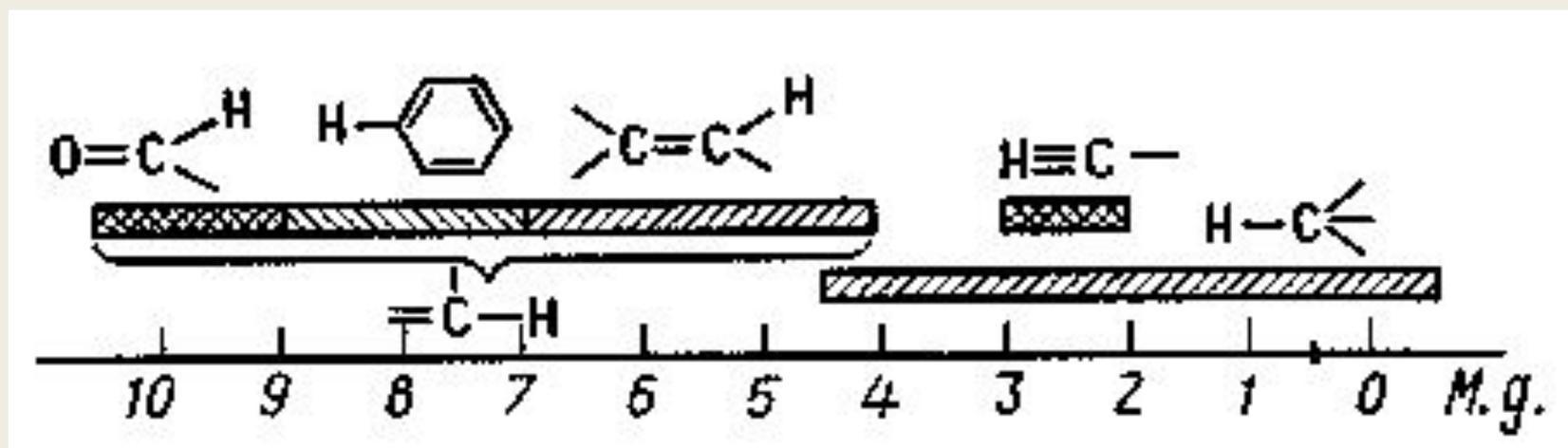
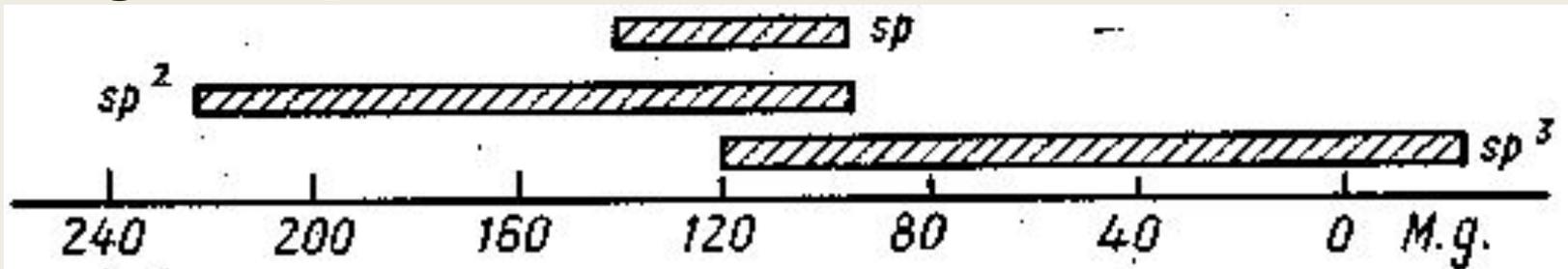
- Константа экранирования – сумма диамагнитного и парамагнитного вкладов (противоположен по знаку).

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}} \quad (20)$$

- Для протона наиболее существенен диамагнитный вклад (диапазон σ 0,5-20 м.д.).
- Для углерода преимущественен парамагнитный вклад (диапазон σ -20-600 м.д.).
- Протонные химические сдвиги в большей степени определяется влияние соседних группировок и внешних факторов:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{\text{диа}} + \Delta\sigma_{\text{магн}} + \Delta\sigma_{\text{эл.п.}} + \Delta\sigma_{\text{ВВП}} + \Delta\sigma_{\text{среда.}} \quad (21)$$

Гибридизация атомов углерода



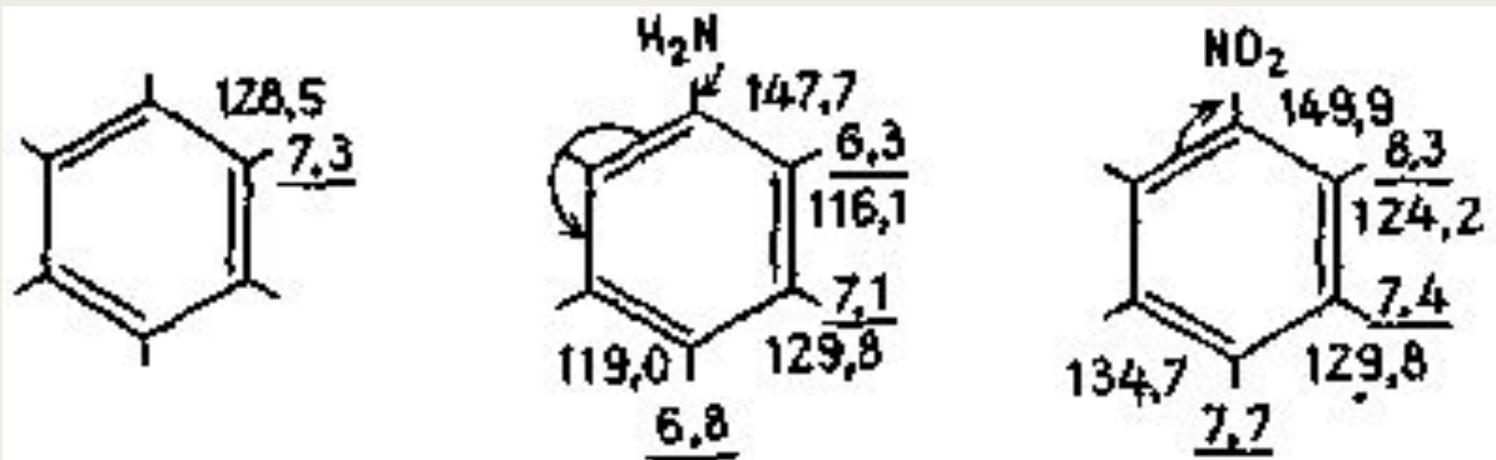
Электронное влияние заместителей

Заместитель X	F	OH	Cl	NH ₂	Br	I	SH	H
Химический сдвиг CH ₃ δ, м.д.	4,10	3,43	3,05	2,50	2,68	2,17	1,90	0,23
Электроотрицательность элемента (по Полингу) χ	4,0	3,4	3,2	3,0	2,9	2,7	2,6	2,2

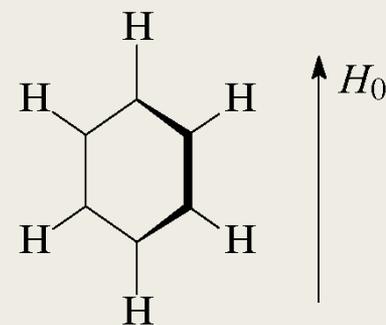
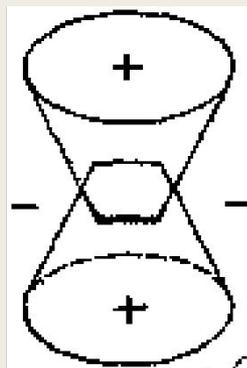
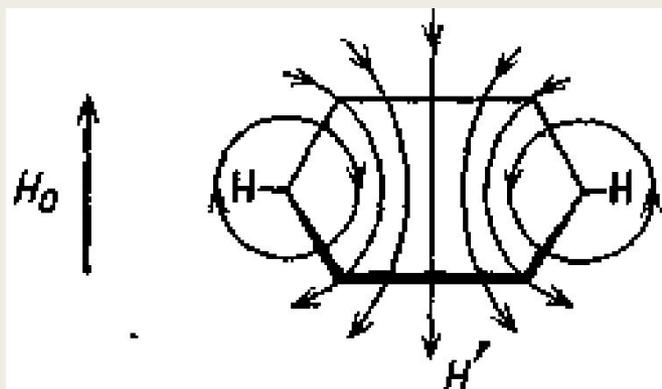
Заместитель X	CH ₃	F	Cl	Br	I	Ph	OCH ₃
CH ₃ -X	0,90	4,10	3,05	2,68	2,17	2,34	3,24
X-CH ₂ -X	1,34	5,45	5,30	4,95	3,87	3,93	4,57
X- $\underset{\text{X}}{\text{C}}$ -X	1,50	6,25	7,26	6,83	4,90	5,54	4,96

Электронное влияние заместителей

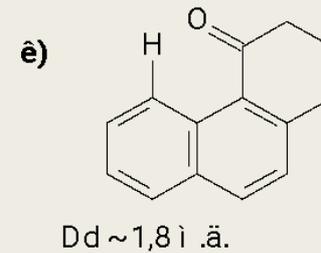
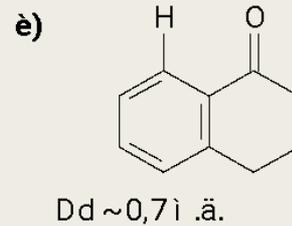
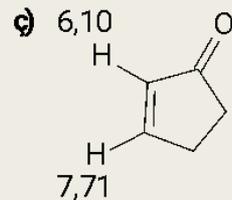
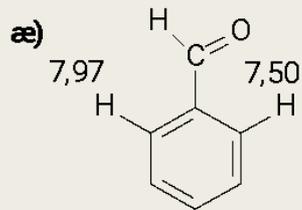
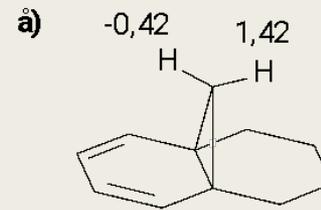
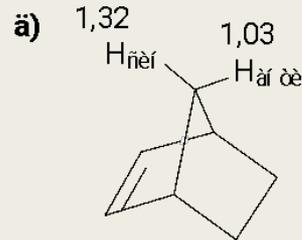
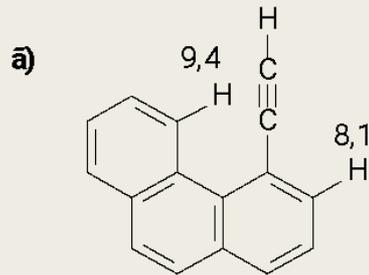
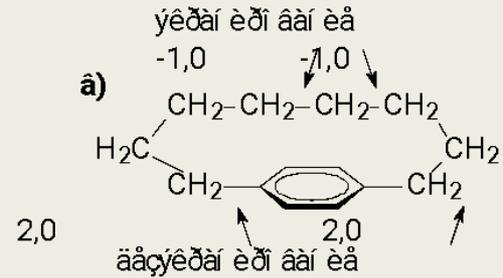
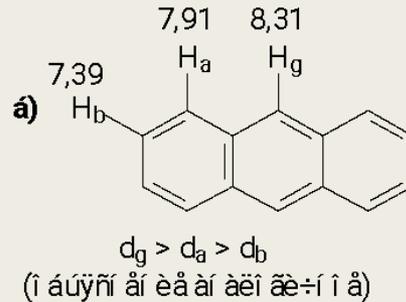
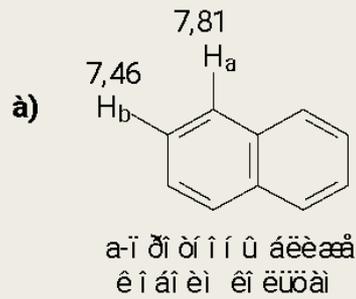
$\delta^{13}\text{C}$	13,9	22,9	32,2	29,5	29,5	32,2	22,9	13,9
	<chem>CH3-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH3</chem>							
$\Delta\delta$	48,0	10,0	-6,1	0,2	0,1	-0,1	-0,1	0
$\delta^{13}\text{C}$	61,9	32,9	26,1	29,7	29,6	32,1	22,8	13,9
	<chem>HOOC-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH3</chem>							



Анизотропные эффекты в бензоле



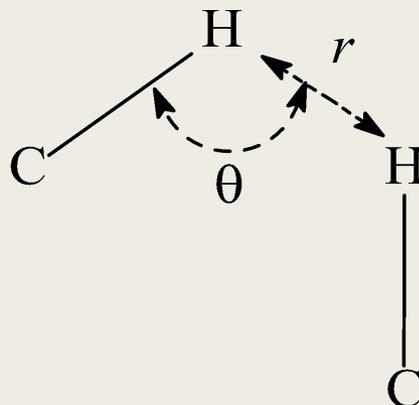
Примеры анизотропного эффекта



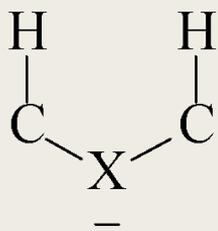
Пространственное взаимодействие атомов

$$\delta_{\text{пр}} \sim F(r) \cos \theta, \quad (23)$$

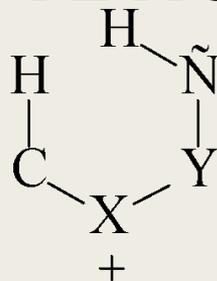
- где $\delta_{\text{пр}}$ – изменение химического сдвига атома углерода за счет пространственного взаимодействия протонов; $F(r)$ – сила отталкивания, зависящая от расстояния r между двумя взаимодействующими протонами; θ – угол между связью С–Н и вектором, соединяющим два протона.



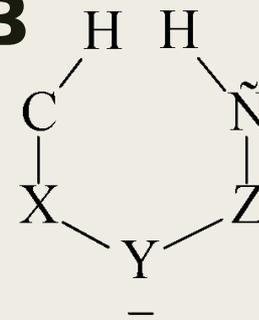
Пространственное взаимодействие атомов



а) $\sigma_{\text{C-H}}$ \rightarrow $\sigma_{\text{C-X}}$

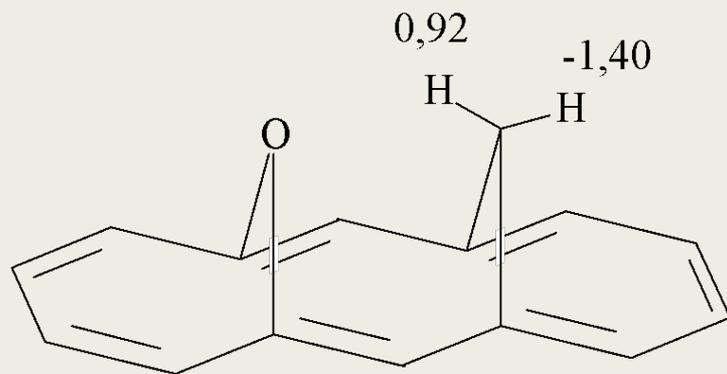


б) $\sigma_{\text{C-H}}$ \rightarrow $\sigma_{\text{C-X}}$

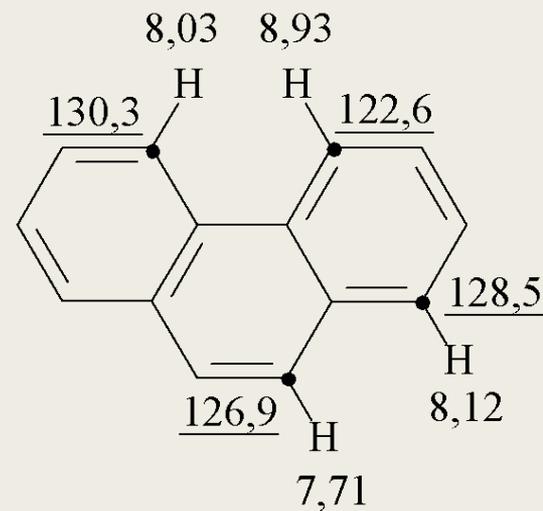


в) $\sigma_{\text{C-H}}$ \rightarrow $\sigma_{\text{C-X}}$

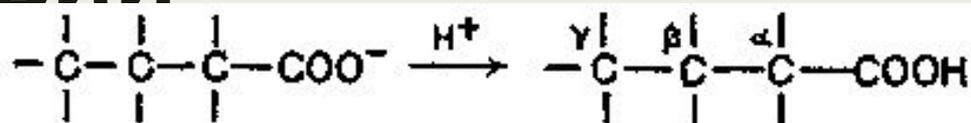
а)



а)



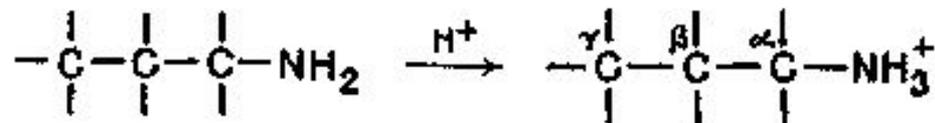
Зависимость от внешних условий



$$\Delta\alpha \approx -4,5 \text{ м.д.}$$

$$\Delta\beta \approx -1,5 \text{ м.д.}$$

$$\Delta\gamma \approx -0,3 \text{ м.д.}$$



$$\Delta\alpha \approx -1,5 \text{ м.д.}$$

$$\Delta\beta \approx -5,5 \text{ м.д.}$$

$$\Delta\gamma \approx -0,5 \text{ м.д.}$$

Эмпирические константы заместителей

$$\delta = 0,23 + \sum S(\delta), \quad (24)$$

где 0,23 – постоянная, равная химическому сдвигу метана, м.д.; $\sum S(\delta)$ – сумма инкрементов для заместителя.

Примеры:

а) $\delta(\text{CH}_3\text{Cl}) = 0,23 + 2,53 = 2,76$ (эксп. 3,05)

б) $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0,23 + 2 \cdot 2,53 = 5,29$ (эксп. 5,30)

в) $\delta(\text{CHCl}_3) = 0,23 + 3 \cdot 2,53 = 7,82$ (эксп. 7,26)

г) $\delta((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}) = 0,23 + 3 \cdot 1,85 = 5,78$ (эксп. 5,54)

д) $\delta(\text{CH}_3^i\text{OH}) = 0,23 + 2,56 = 2,95$ (эксп. 3,43)

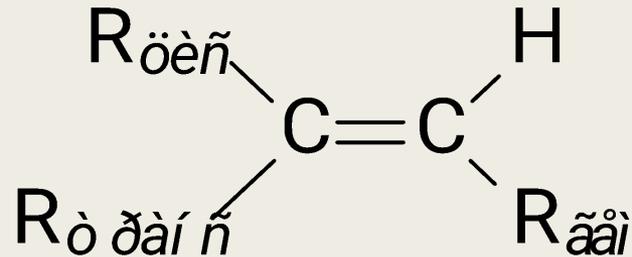
е) $\delta(\text{ClCH}_2^i\text{COOH}) = 0,23 + 1,55 + 2,53 = 4,31$ (эксп. 4,15)

■ Как правило, отклонения δ составляют $\pm 0,3$ м.д.

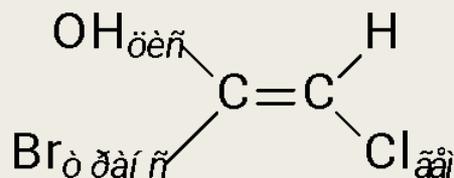
Эмпирические константы заместителей

$$\delta = 5,28 + S(\delta)_{гем} + S(\delta)_{цис} + S(\delta)_{транс} \quad (25)$$

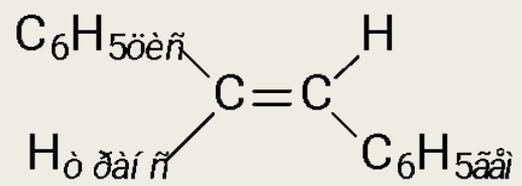
где 5,28 – постоянная, равная химическому сдвигу протонов этилена, м.д.; $S(\delta)_i$ – инкременты соответствующих заместителей.



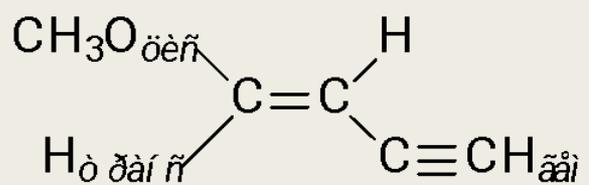
Эмпирические константы заместителей



$$\text{à) } d = 5,28 + 1,08 + (-1,07) + 0,55 = 5,84$$



$$\text{á) } d = 5,28 + 1,38 + 0,36 + 0 = 7,02 \text{ (ýñi } \text{ãđ. } 7,15)$$

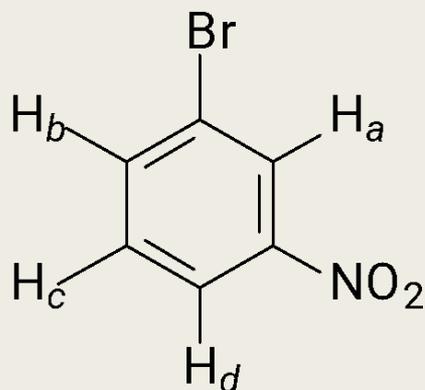


$$\text{â) } d = 5,28 + 0,47 + (-1,07) + 0 = 4,68 \text{ (ýñi } \text{ãđ. } 4,82)$$

Эмпирические константы заместителей

$$\delta = 7,27 + \sum S(\delta), \quad (26)$$

где 7,27 – постоянная, равная химическому сдвигу протонов бензола, м.д.; $\sum S(\delta)$ – сумма инкрементов для заместителя.



$$d H_a = 7,27 + 0,18 + 0,95 = 8,40 \text{ (ýêñĩ àð. 8,38)}$$

$\sigma\text{-Br} \quad \sigma\text{-NO}_2$

$$d H_b = 7,27 + 0,18 + 0,38 = 7,83 \text{ (ýêñĩ àð. 7,83)}$$

$\sigma\text{-Br} \quad \dot{\imath}\text{-NO}_2$

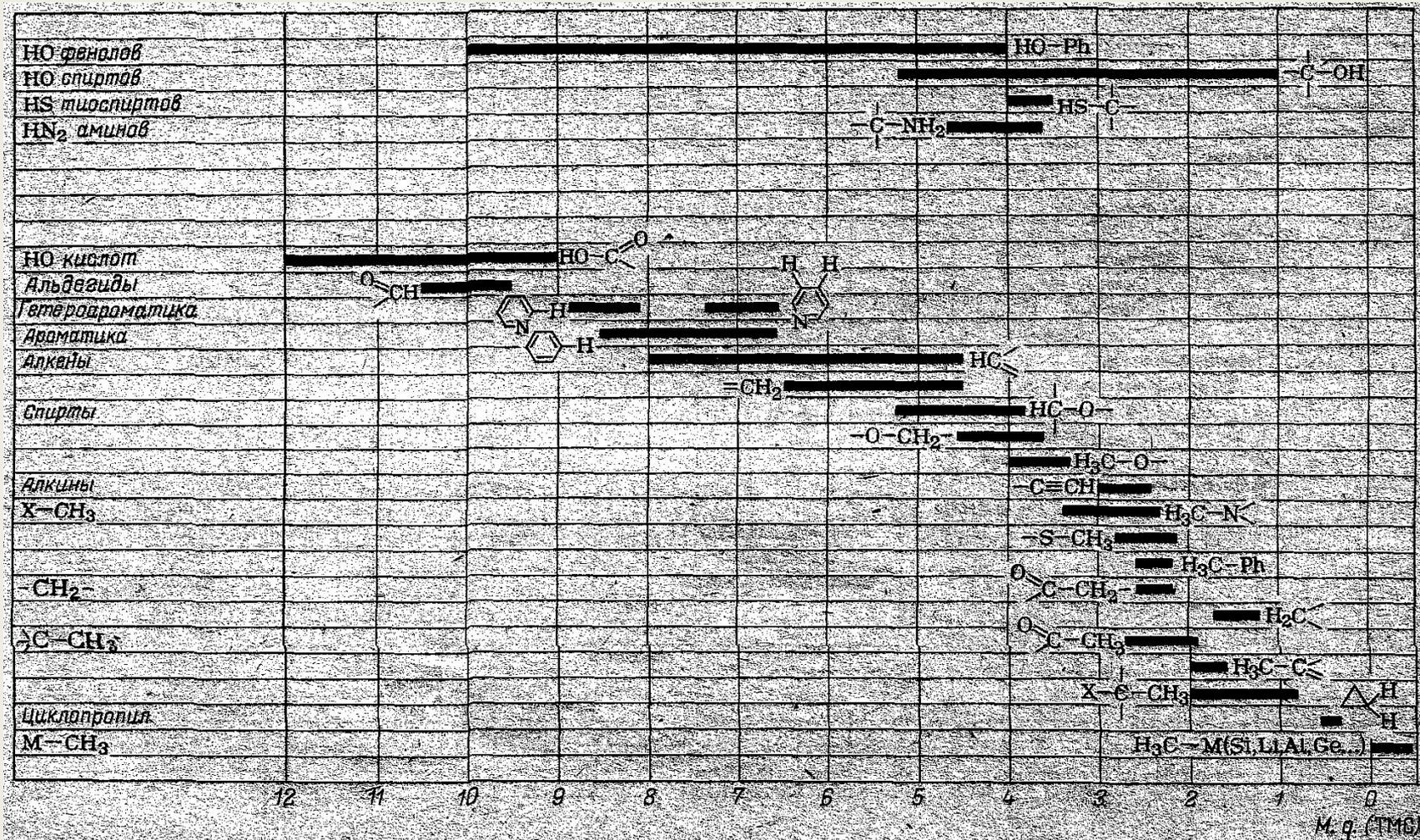
$$d H_c = 7,27 + (-0,08) + 0,26 = 7,45 \text{ (ýêñĩ àð. 7,46)}$$

$\dot{\imath}\text{-Br} \quad \dot{\imath}\text{-NO}_2$

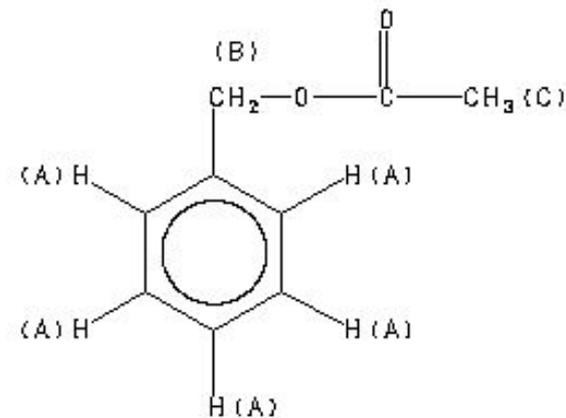
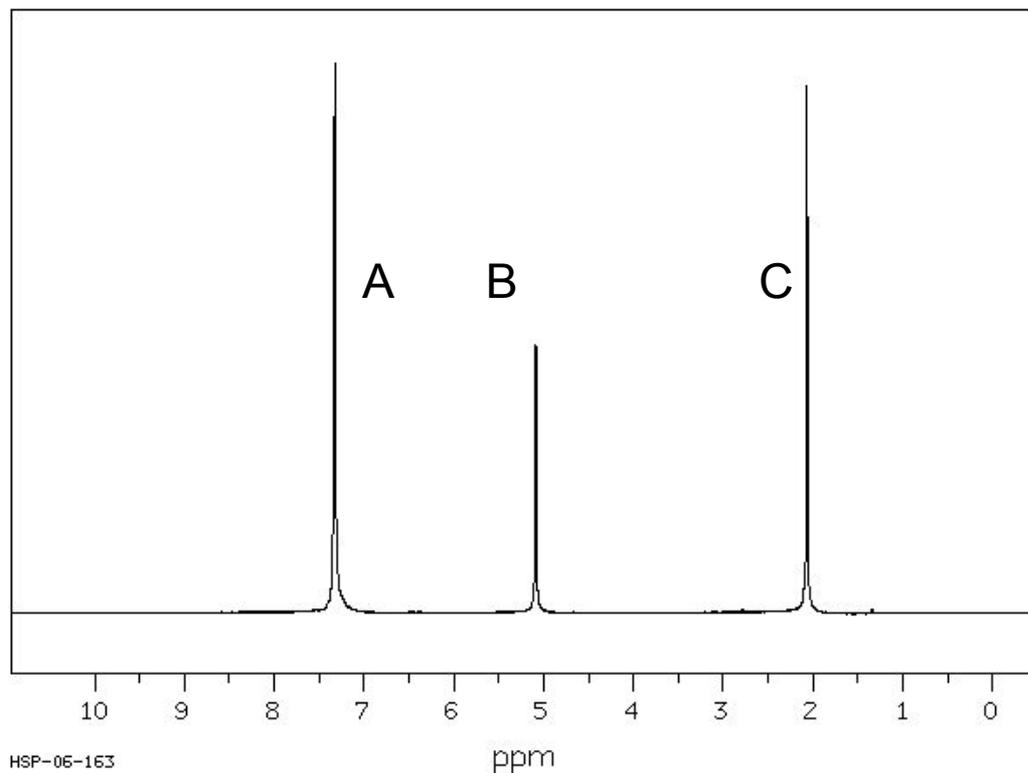
$$d H_d = 7,27 + (-0,04) + 0,95 = 8,18 \text{ (ýêñĩ àð. 8,18)}$$

$\dot{\imath}\text{-Br} \quad \hat{\imath}\text{-NO}_2$

Химические сдвиги протонов функциональных

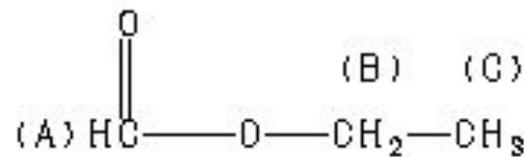
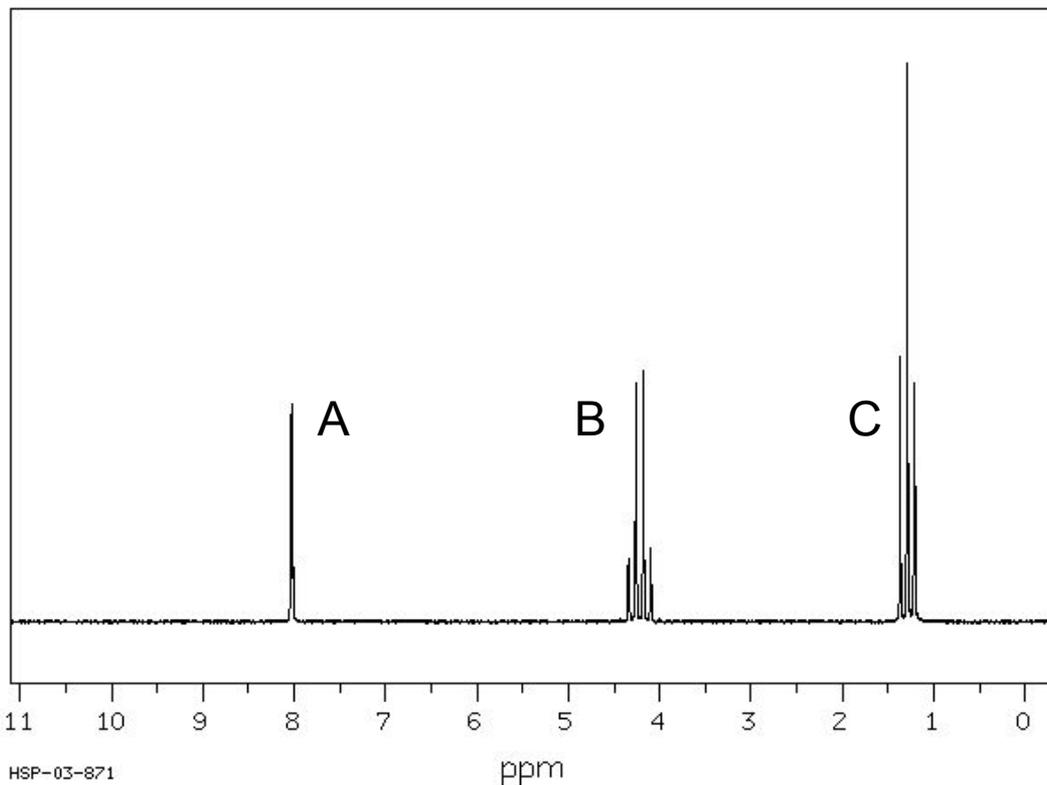


Спин-спиновое взаимодействие ядер



сигнал	химсдвиг (ppm)
A	7,33
B	5,085
C	2,064

Спин-спиновое взаимодействие ядер

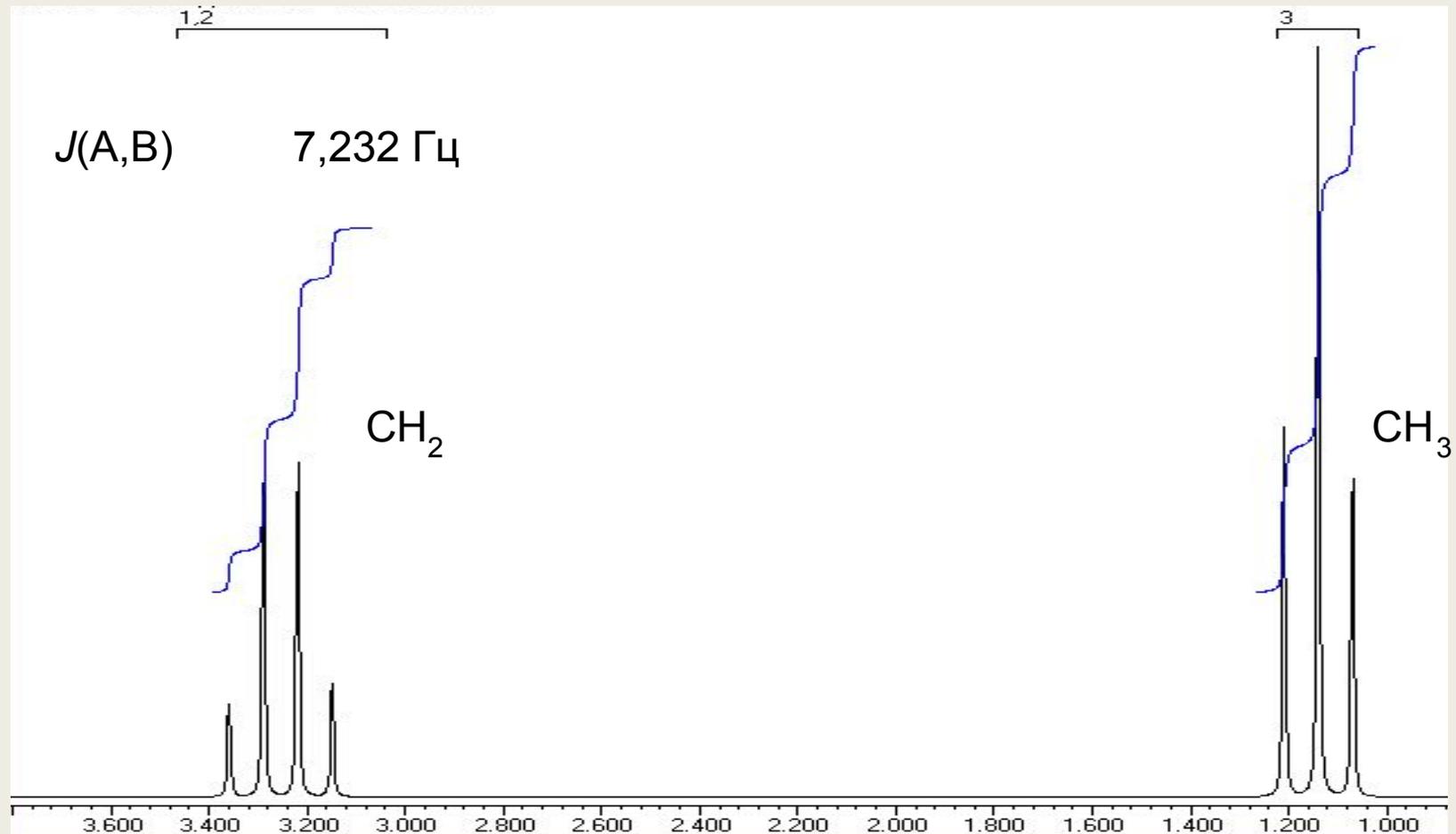


сигнал	химсдвиг (ppm)
A	8,026
B	4,215
C	1,289

Ориентация спинов протонов CH_2 - группы

Протоны метиленовой группы	Ориентация спинов			
	1($\alpha\alpha$)	2($\alpha\beta$)	3($\beta\alpha$)	4($\beta\beta$)
Первый	↑	↑	↓	↓
Второй	↑	↓	↑	↓
Суммарная проекция спинов, ΣP_z	1	0	0	-1
Полный спин, m_T	1	2		1

ССВ для молекулы хлорэтана



Ориентация спинов протонов CH_3 -группы

Протоны метиленовой группы	Ориентация спинов							
	1 $\alpha\alpha\alpha$	2 $\alpha\alpha\beta$	3 $\alpha\beta\alpha$	4 $\beta\alpha\alpha$	5 $\alpha\beta\beta$	6 $\beta\alpha\beta$	7 $\beta\beta\alpha$	8 $\beta\beta\beta$
Первый	↑	↑	↑	↓	↑	↓	↓	↓
Второй	↑	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↓
Третий	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↑	↓
Суммарная проекция спинов, ΣP_z	3/2	1/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-3/2
Полный спин, m_T	1	3			3			1

Правила интерпретации сверхтонкой структуры

1. Для ядер со спиновым квантовым числом $I = 1/2$ мультиплетность сигнала M выражается формулой: $M = 2nI + 1$, где n – число соседних магнитно-эквивалентных протонов (для протонов и углерода $M = n + 1$)
2. Расстояние между линиями мультиплетов в Гц (величины расщеплений) соответствует **КССВ** между рассматриваемых ядер.

Правила интерпретации сверхтонкой структуры

3. **Относительные интенсивности** линий внутри мультиплета соответствуют коэффициентом разложения в ряд бинома $(a + b)^n$:

при $n = 1$ $a + b \rightarrow 1:1$

$n = 2$ $(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2 \rightarrow 1:2:1$

$n = 3$ $(a + b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3 \rightarrow 1:3:3:1$

$n = 0$	0	ñèí äëàò
1	1 : 1	äóáëàò
2	1 : 2 : 1	òðèì ëàò
3	1 : 3 : 3 : 1	êâàäðóì ëàò
4	1 : 4 : 6 : 4 : 1	êâèí òàò
5	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	ñâêñòàò
6	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1	ñâì òàò

òðáóãì ëüí èê Ì àñêàëÿ

Правила интерпретации сверхтонкой структуры

4. **Величина ССВ** в общем уменьшается при возрастании числа связей, разделяющих взаимодействующие ядра (обычно до трех связей). В большинстве случаев величина ССВ составляет от -20 до 60 Гц.
5. **Вид спинового мультиплета** не зависит от знаков КССВ.

Интегральные интенсивности сигналов

