

Měření a interpretace NMR spekter

Bohumil Dolenský

E-mail : dolenskb@vscht.cz

Telefon : (+420) 220 44 4110

Místnost : budova A, místnost 28

www : <http://www.vscht.cz/anl/dolensky/technmr/index.html>

Řešení struktury neznámé látky a její NMR charakteristiky

verze 7. 10. 2015

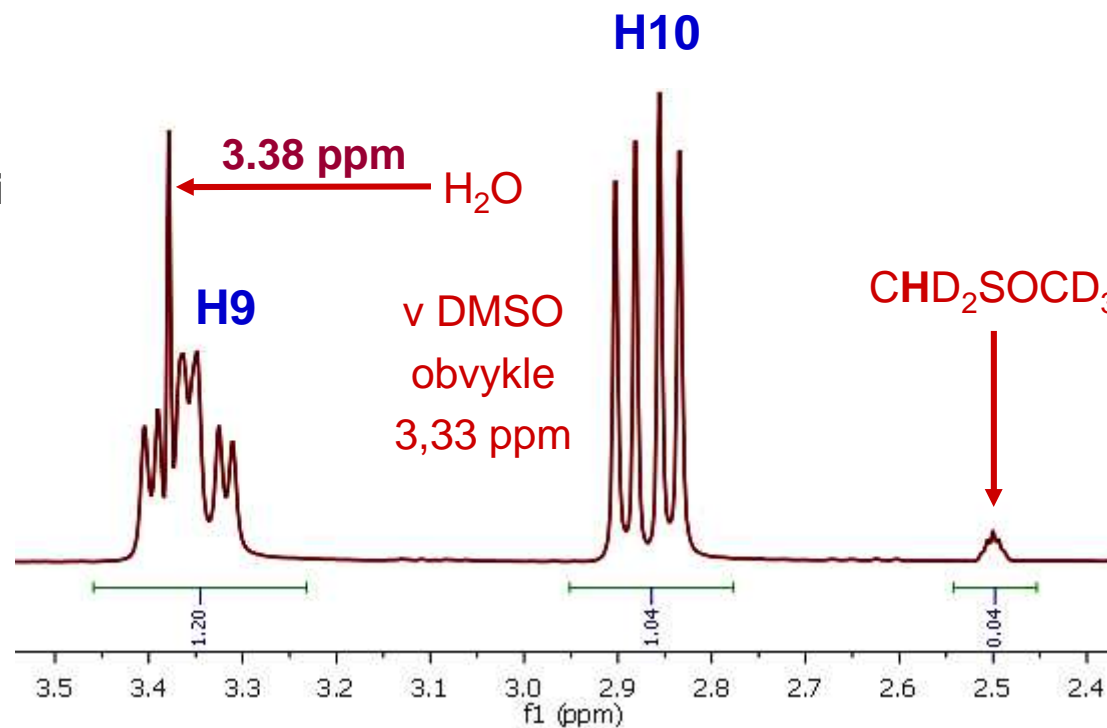
Základní techniky NMR

^1H , ^{19}F , ^{31}P	Počet a druh ^1H , ^{19}F , ^{31}P v molekule, symetrie molekuly, interakce $^{1-4}J_{\text{HH,FF, PP, HF, HP, FP}}$, ^{13}C , ^{15}N satelity $^1J_{\text{HC,HN}}$ - symetrie a heteroatomy
^{13}C	Počet a druh ^{13}C v molekule, symetrie molekuly, APT – C a CH_2 pozitivní signály, CH a CH_3 negativní signály
dekapling	Selektivní či neselektivní odstranění J -interakcí (přes vazby)
COSY	Dle velikosti J , interakce $^{2-3}J_{\text{HH}}$, v případě LR COSY $^{>3}J_{\text{HH}}$
HSQC	V případě ^1H , ^{13}C interakce $^1J_{\text{HC}}$, v případě ^1H , ^{15}N interakce $^1J_{\text{HN}}$
HMBC	Dle velikosti J , V případě ^1H , ^{13}C interakce $^3J_{\text{HC}}$, $^2J_{\text{HC}}$, $^4J_{\text{HC}}$, dihedrální úhly, struktura, v případě ^1H , ^{15}N interakce J_{HN}
NOE, ROE	Interakce ^1H , ^1H či ^{19}F , ^{19}F jader přes prostor $r < 0,5$ nm, nejčastěji ROESY či NOESY 1D či 2D, NOEDIF, lze i heteronukleárně (HOESY)

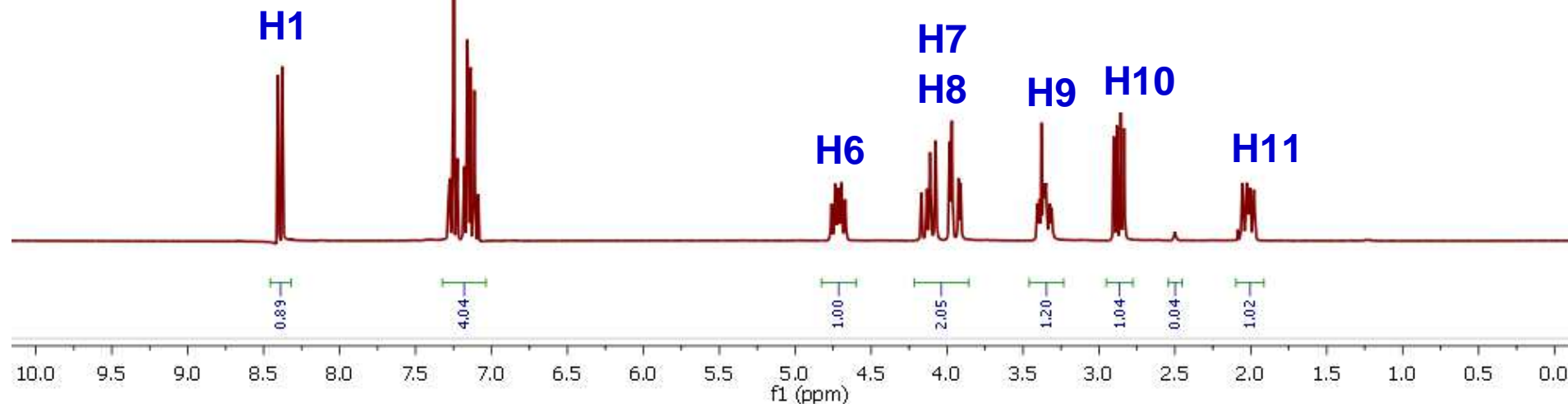
^1H NMR

5H v aromatické oblasti

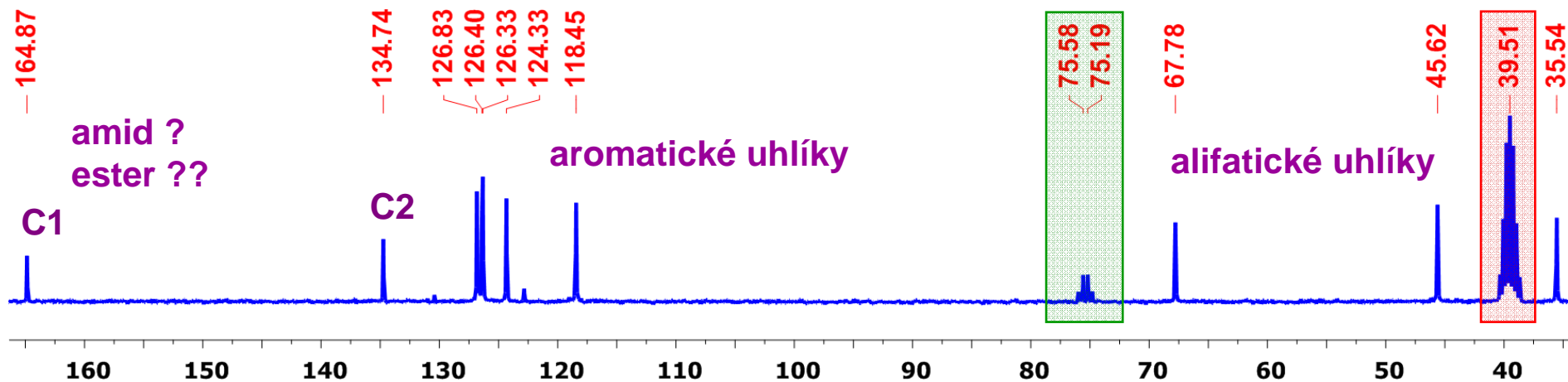
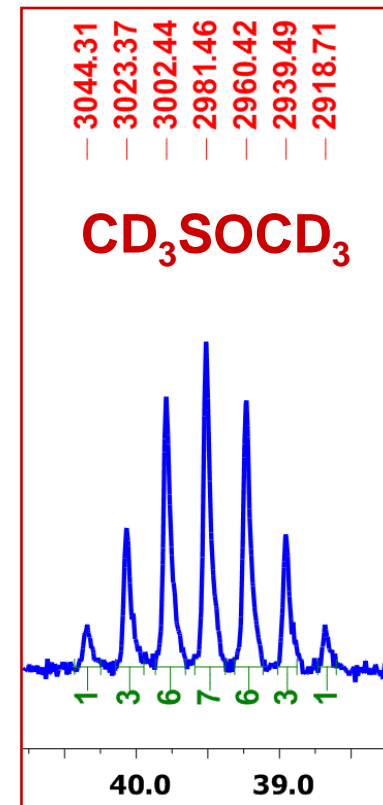
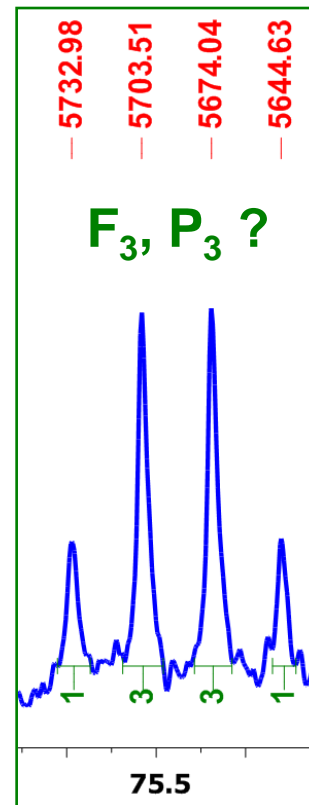
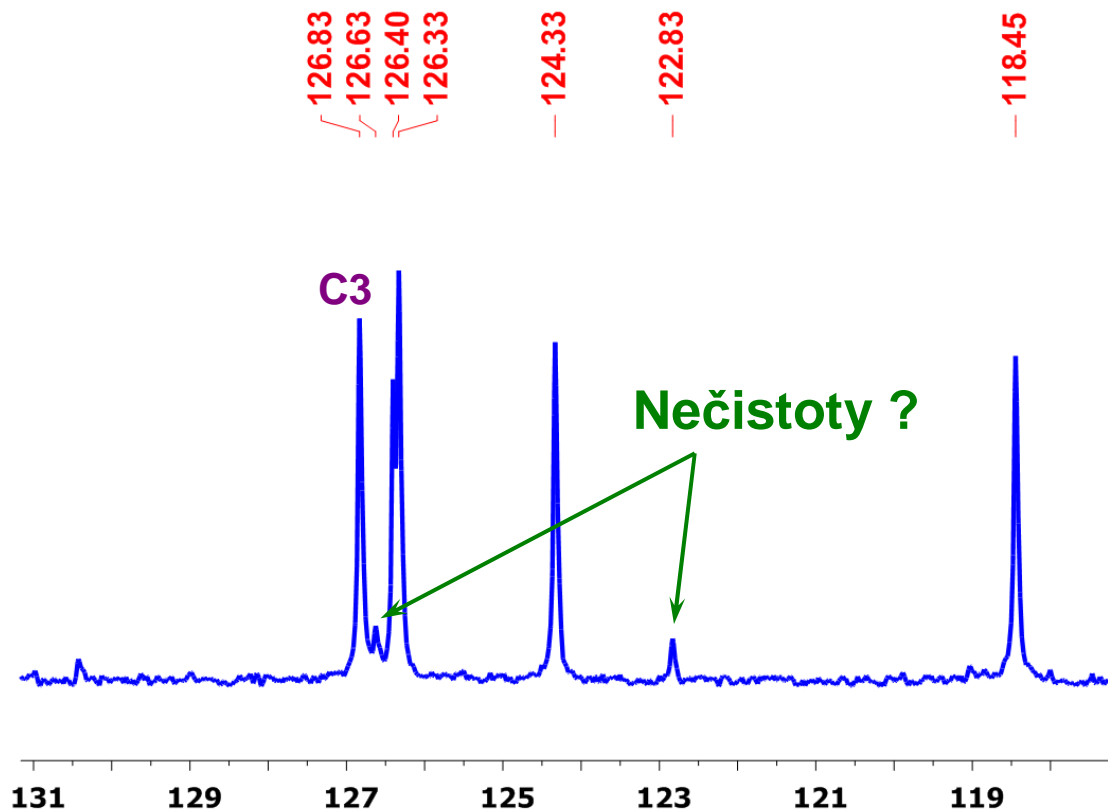
H2 až H5



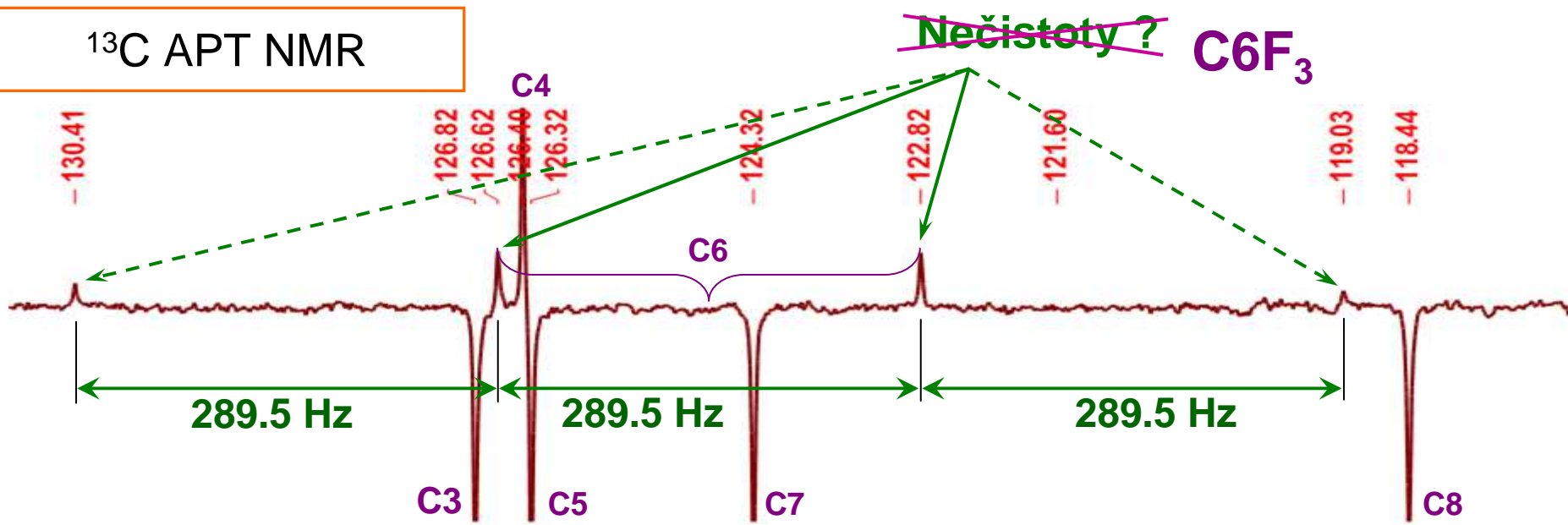
6H v alifatické oblasti



$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR – dekapling ^1H

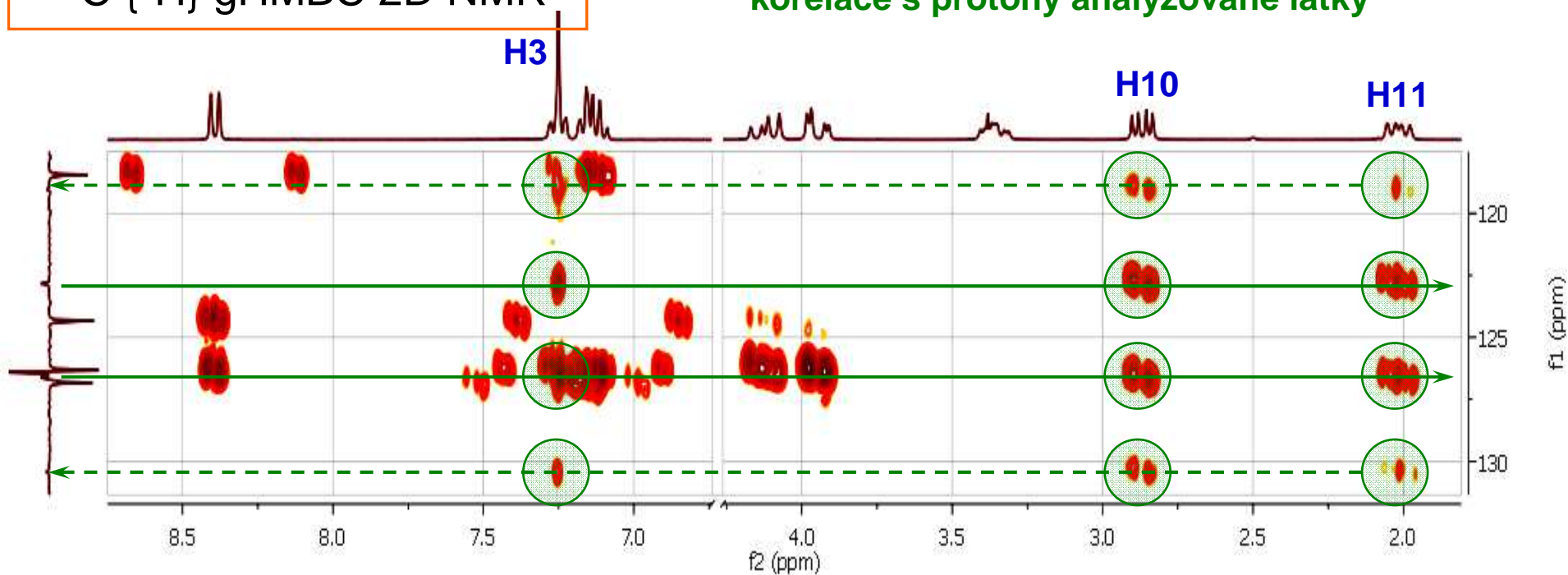


^{13}C APT NMR

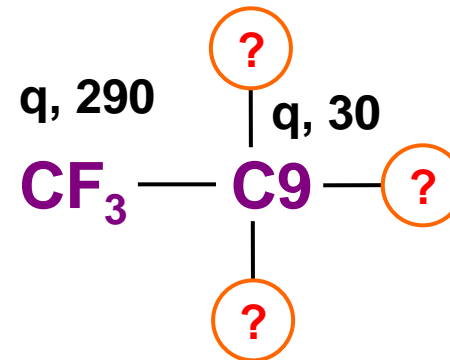


^{13}C $\{^1\text{H}\}$ gHMBC 2D NMR

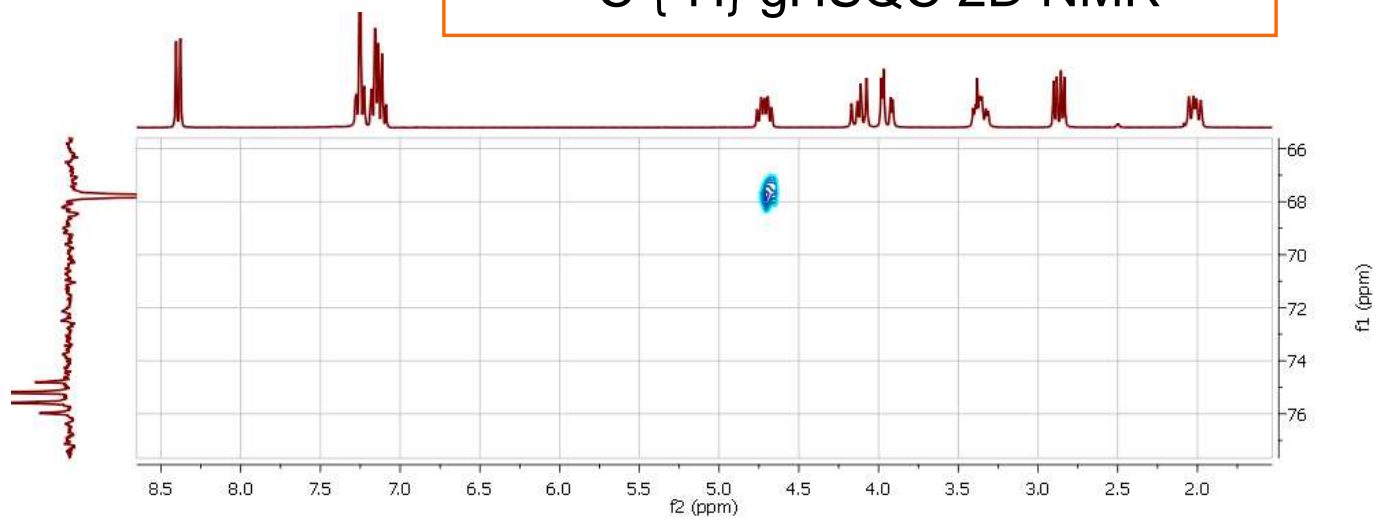
Nečistoty nemohou mít HMBC korelace s protony analyzované látky



^{19}F NMR ... bez dekaplingu ^1H



^{13}C $\{^1\text{H}\}$ gHSQC 2D NMR



C9 je kvartérní uhlík = nenese žádné vodíky

Seznam signálů ^{13}C

- C2** ... 134.74 ppm, C aromatický
- C3** ... 126.83 ppm, CH aromatický
- C4** ... 126.40 ppm, C aromatický
- C5** ... 126.33 ppm, CH aromatický
- C7** ... 124.33 ppm, CH aromatický
- C8** ... 118.45 ppm, CH aromatický

Disubstituovaný benzen ?

C1 ... 164.87 ppm,
dle posunu asi amid, N-C=O

C6 ... 124.73 ppm, $^1J_{\text{CF}} = q, 290 \text{ Hz}, \text{CF}_3$

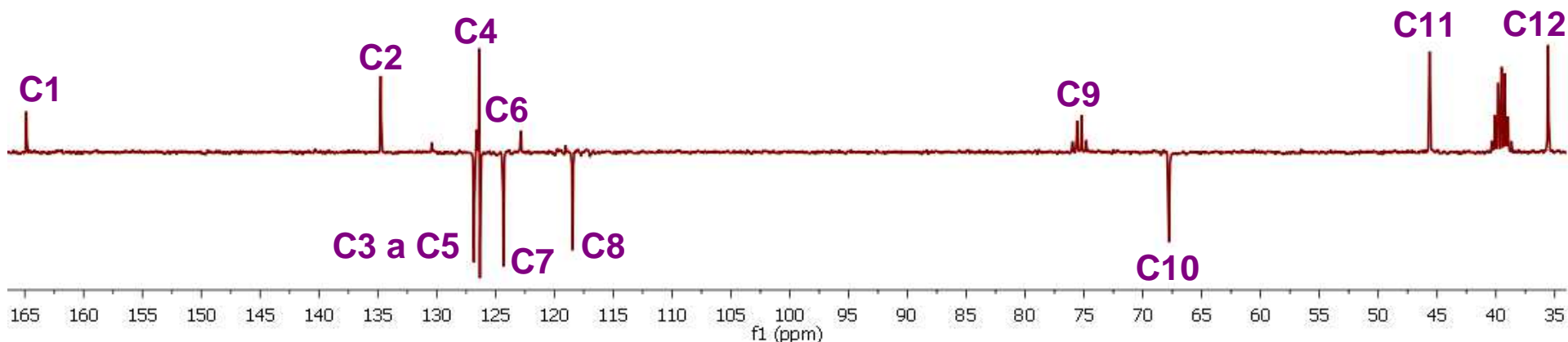
C9 ... 75.58 ppm, $^2J_{\text{CF}} = q, 30 \text{ Hz}, \text{C nebo CH}_2$

C9-C6F₃

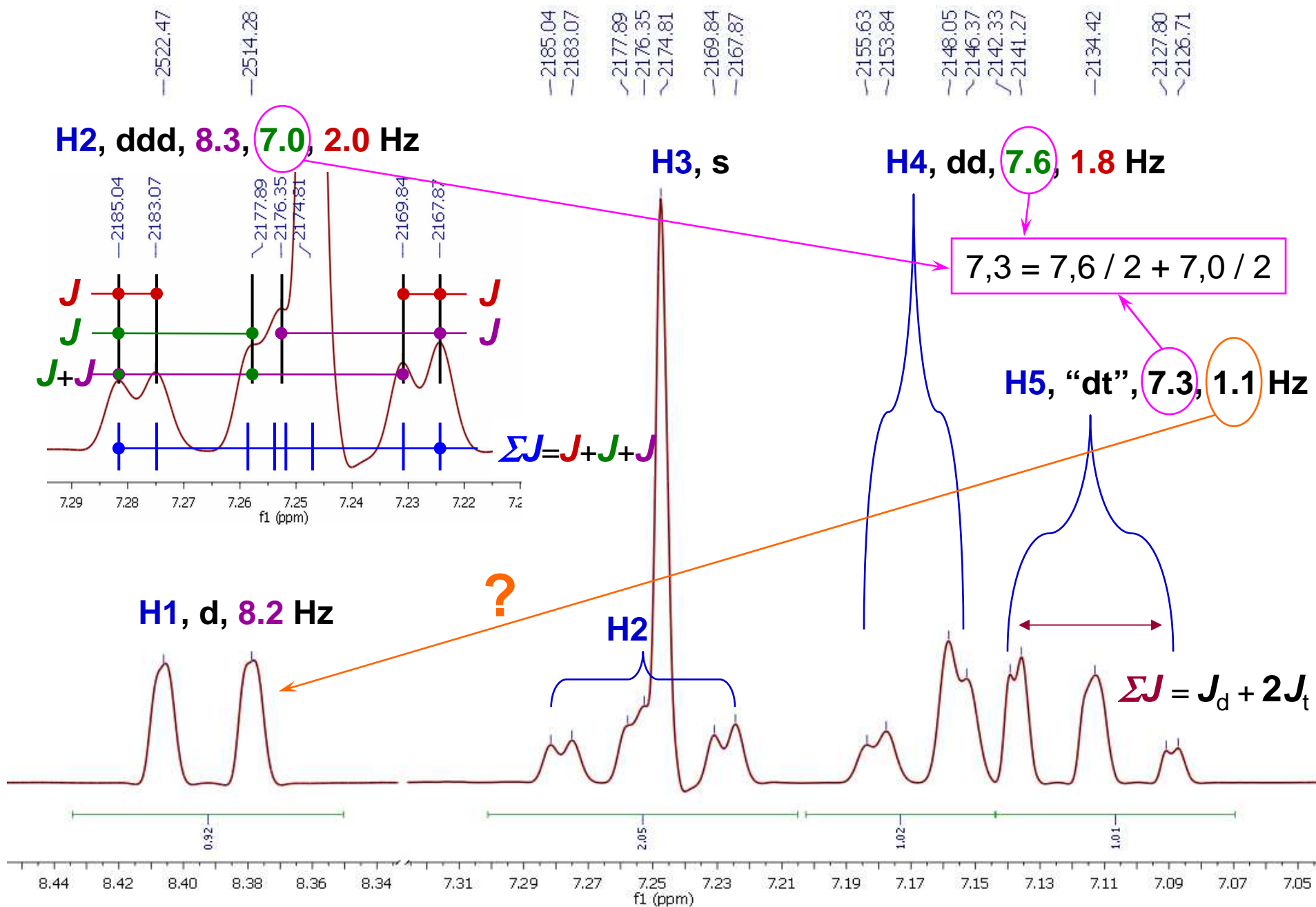
C10 ... 67.78 ppm, CH

C11 ... 45.62 ppm, C nebo CH₂

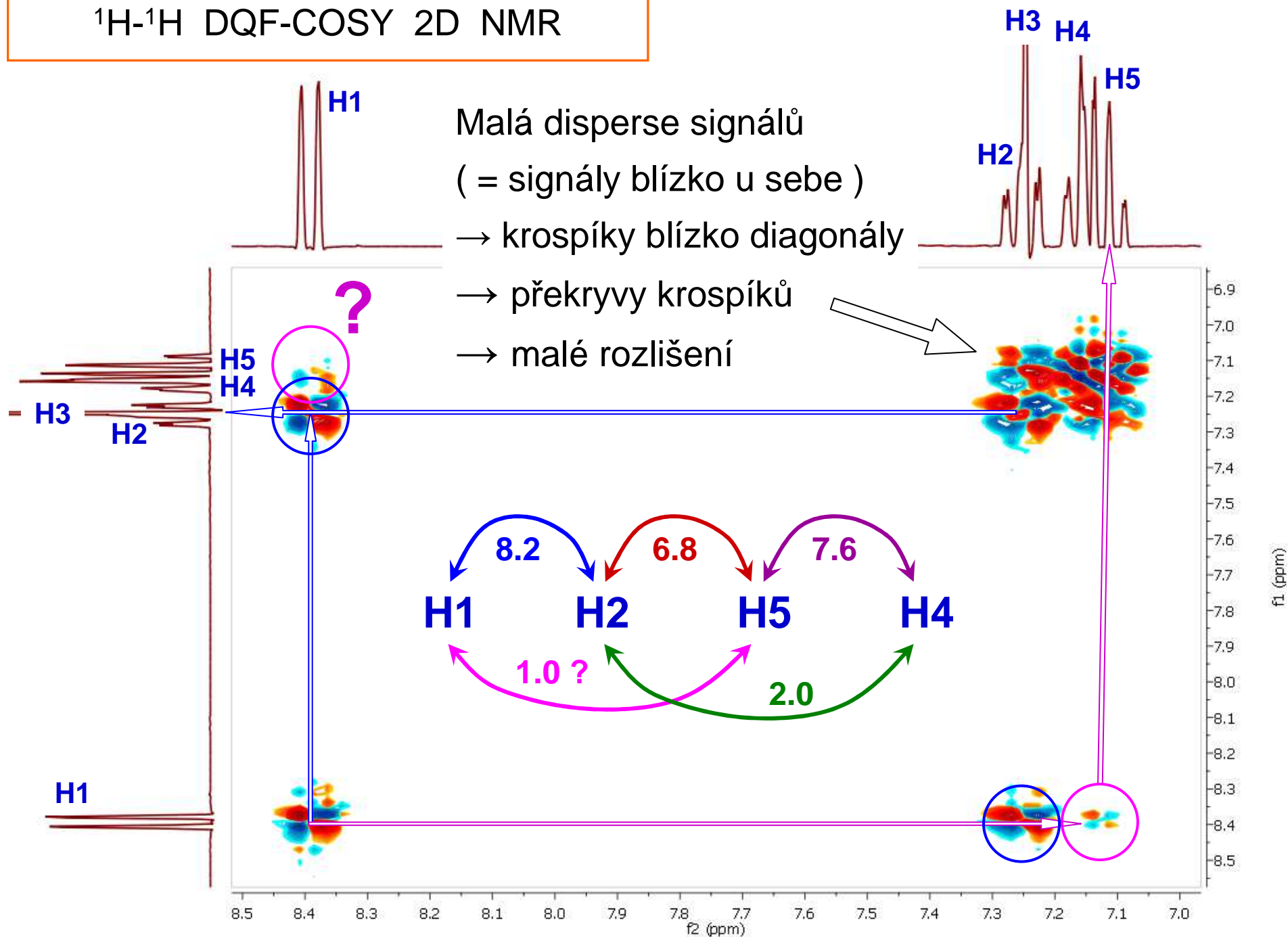
C12 ... 35.54 ppm, C nebo CH₂



¹H NMR



^1H - ^1H DQF-COSY 2D NMR



Dekapling

Ozařujeme-li vzorek ve vhodnou dobu měření, frekvencí odpovídající některým jádrům, pak jejich signály ve spektru daných jader budou potlačeny, stejně tak jako všechny jejich spin-spin interakce.

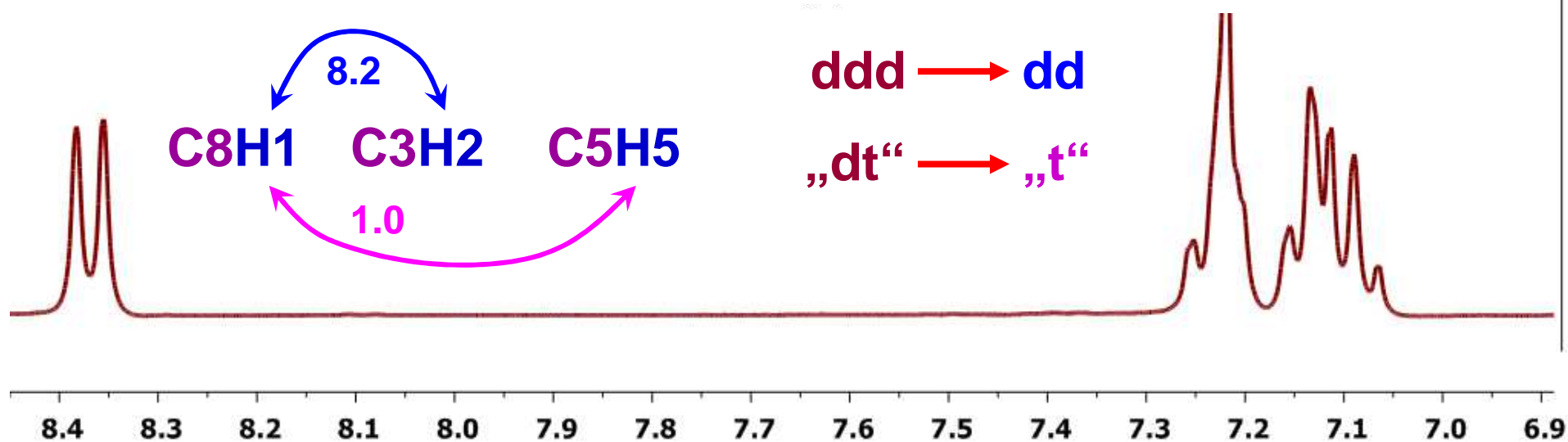
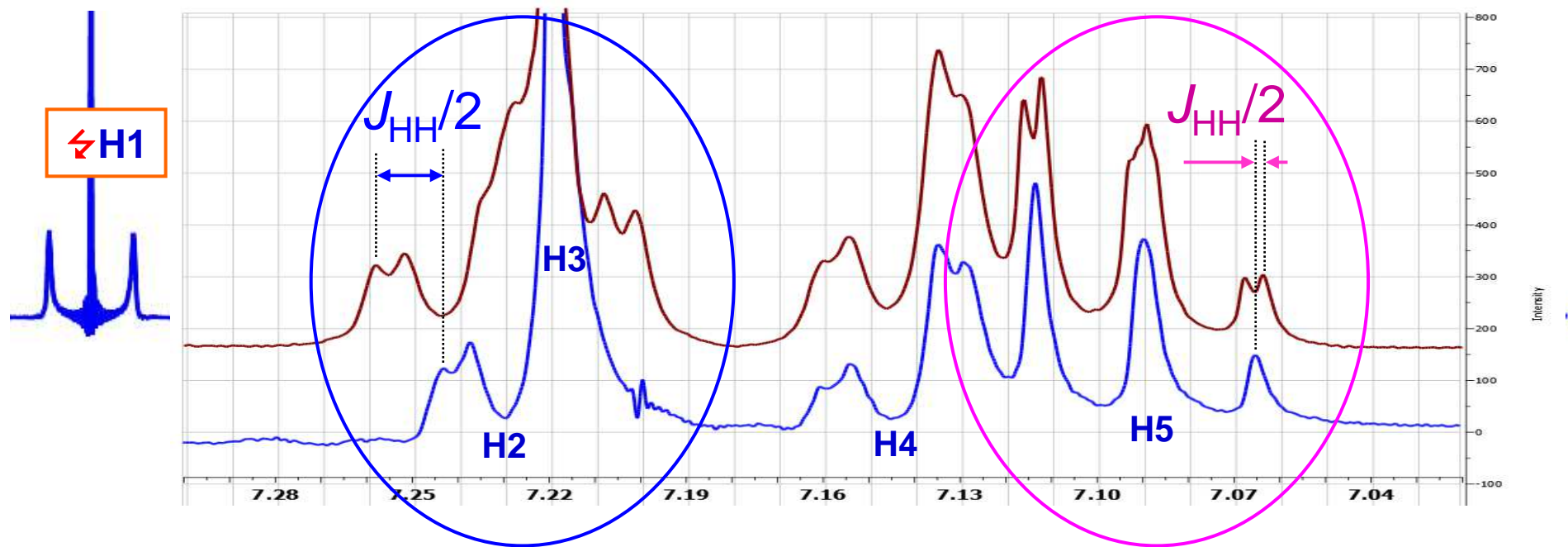
Neselektivní šumový dekapling

Využívá se například šumový dekapling protonů při měření uhlíků, tím dojde ke zrušení interakcí uhlíků s protony, čímž přejdou všechny signály uhlíků na singlety, což značně zvýší citlivost i rozlišení. Mají-li uhlíky i při dekaplingu protonů multiplicitu, pak je jejím důvodem interakce s jinými jádry než-li protony.

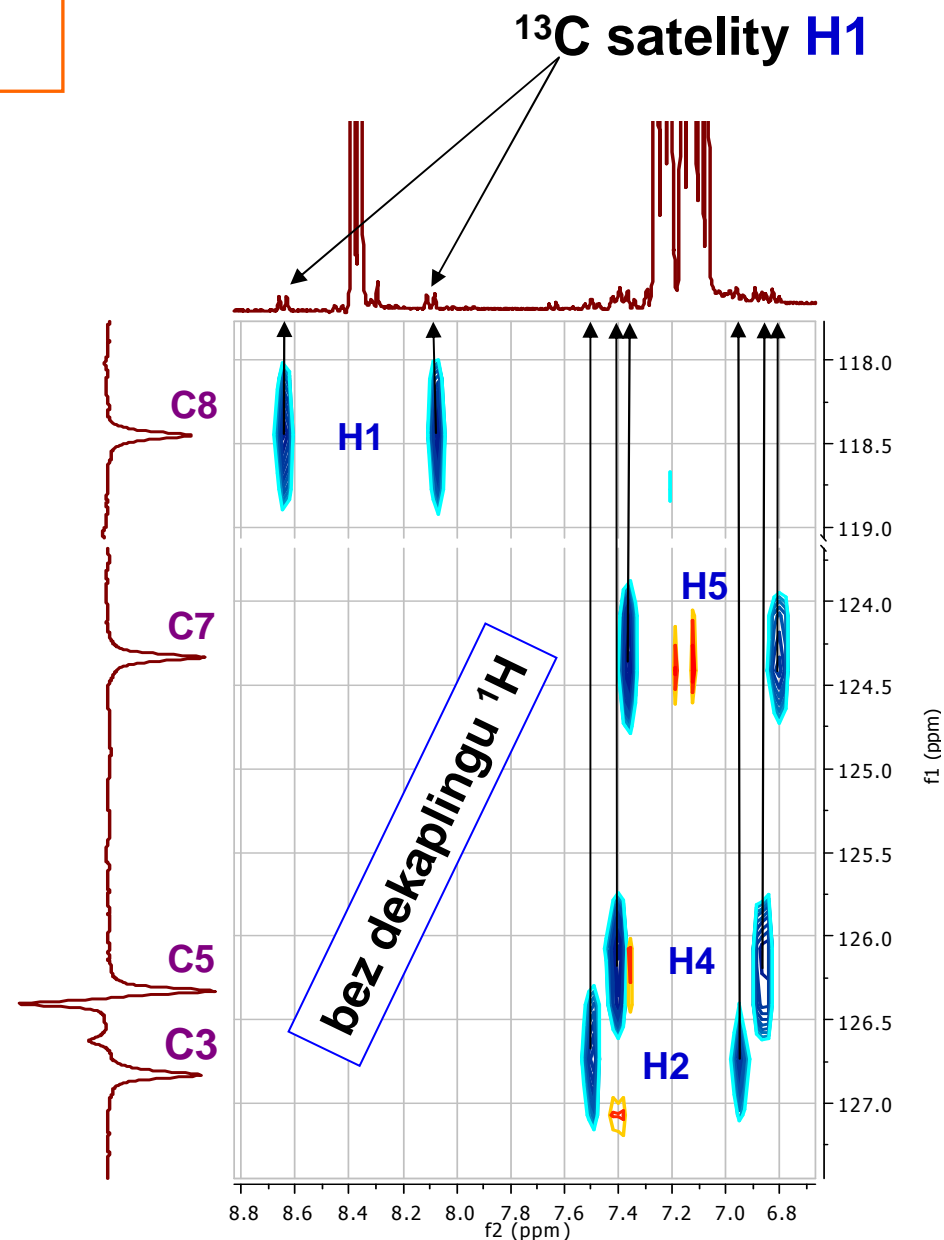
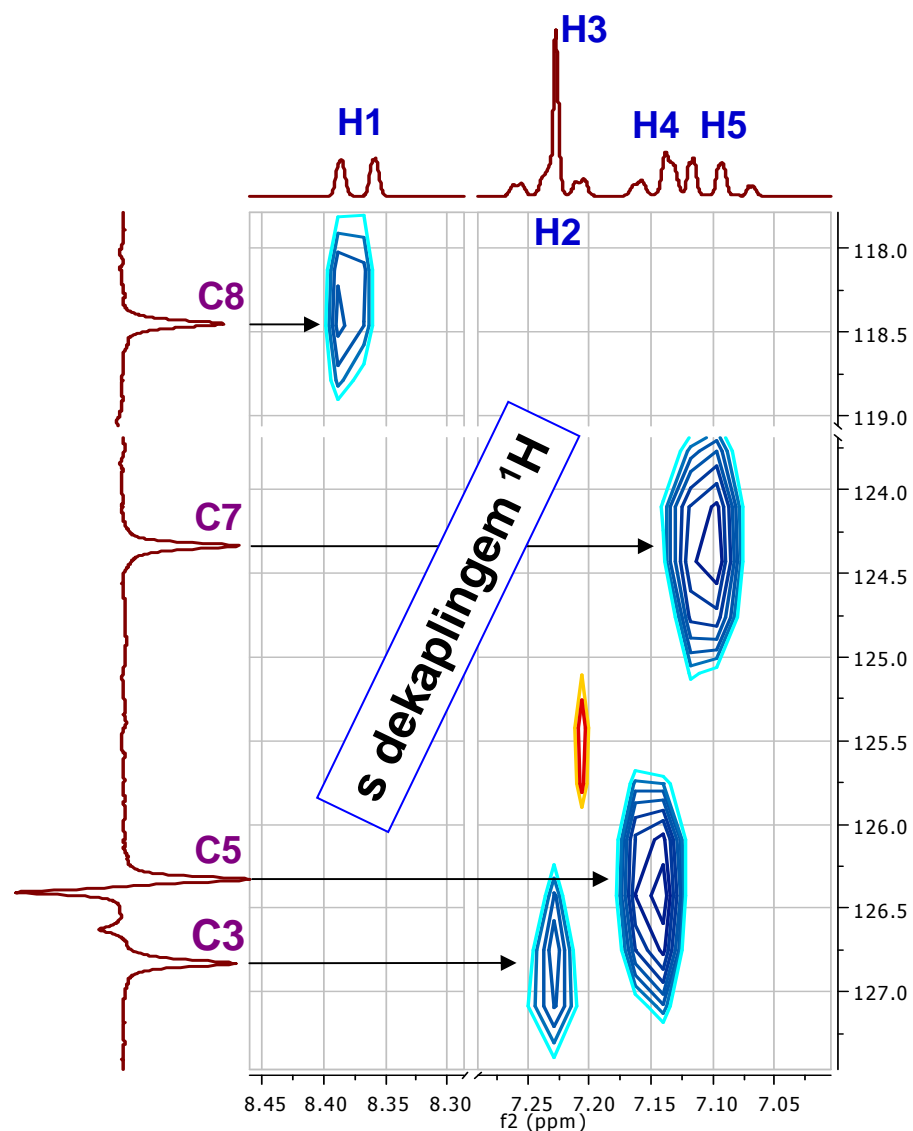
Selektivní homonukleární dekapling

Využívá se k identifikaci partnerů spin-spinové interakce. Mají-li dva signály vzájemnou spin-spinovou interakcí, pak ozařováním jednoho z nich dojde jednak k potlačení ozařovaného signálu, a jednak ke snížení multiplicity druhého signálu tak, že zanikne multiplicita způsobená ozařovaným jádrem.

$^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ Selektivní homonukleární dekapling

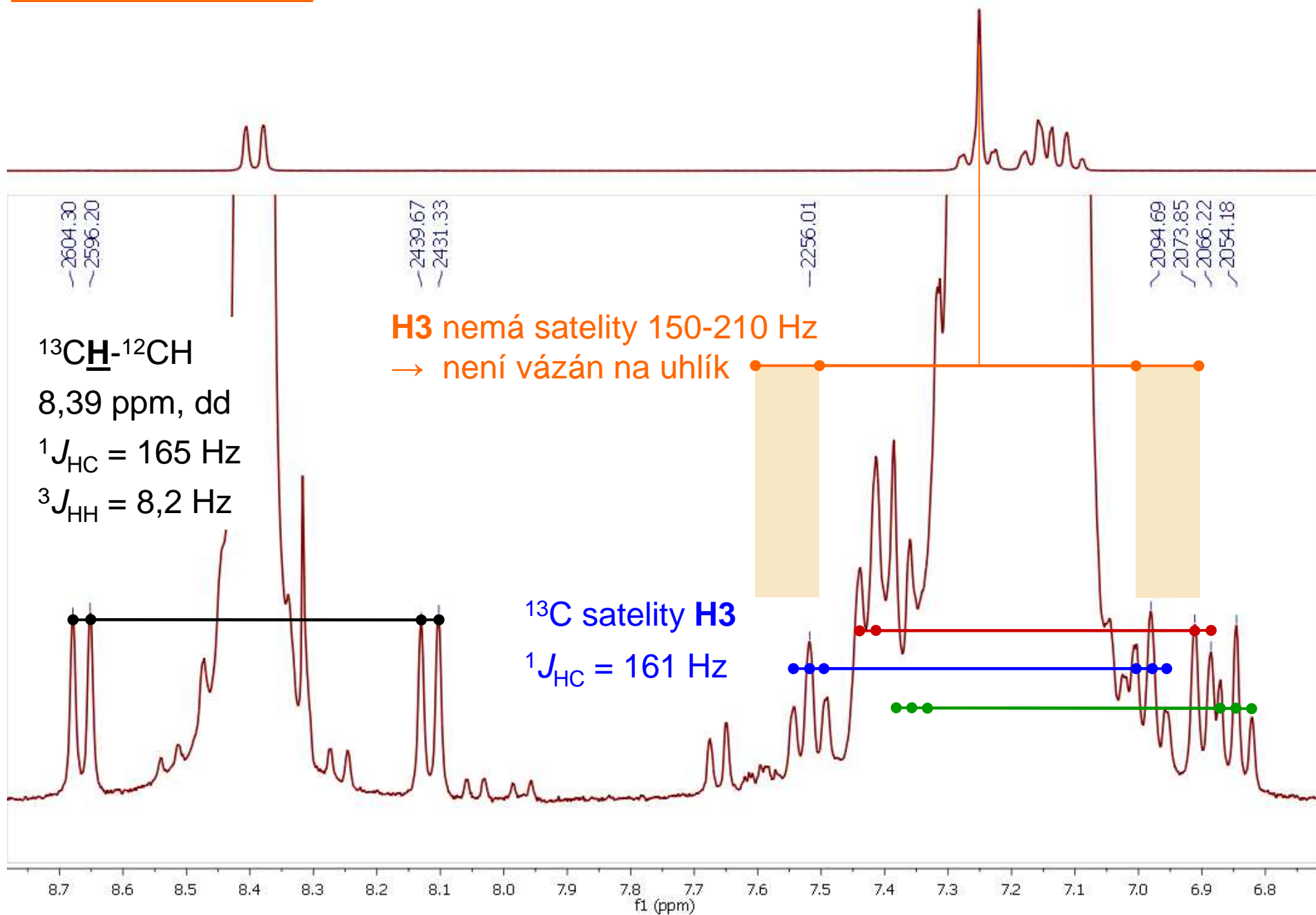


$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ gHSQC 2D NMR



H1 vázán na **C8**, **H2** vázán na **C3**, **H4** vázán na **C5**, **H5** vázán na **C7**
H3 není vázán na uhlíkový atom, vzhledem k posunu asi OH nebo CONH

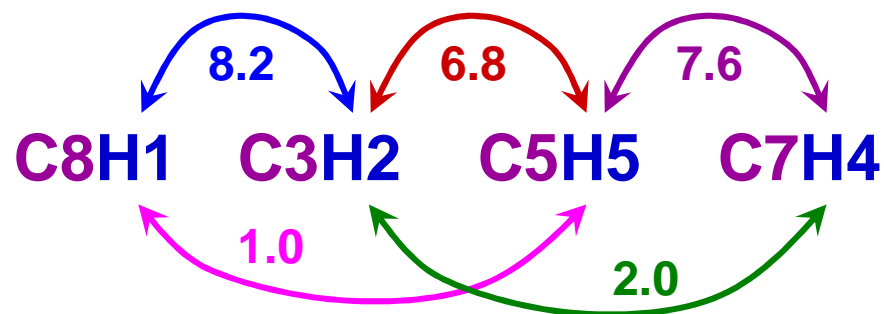
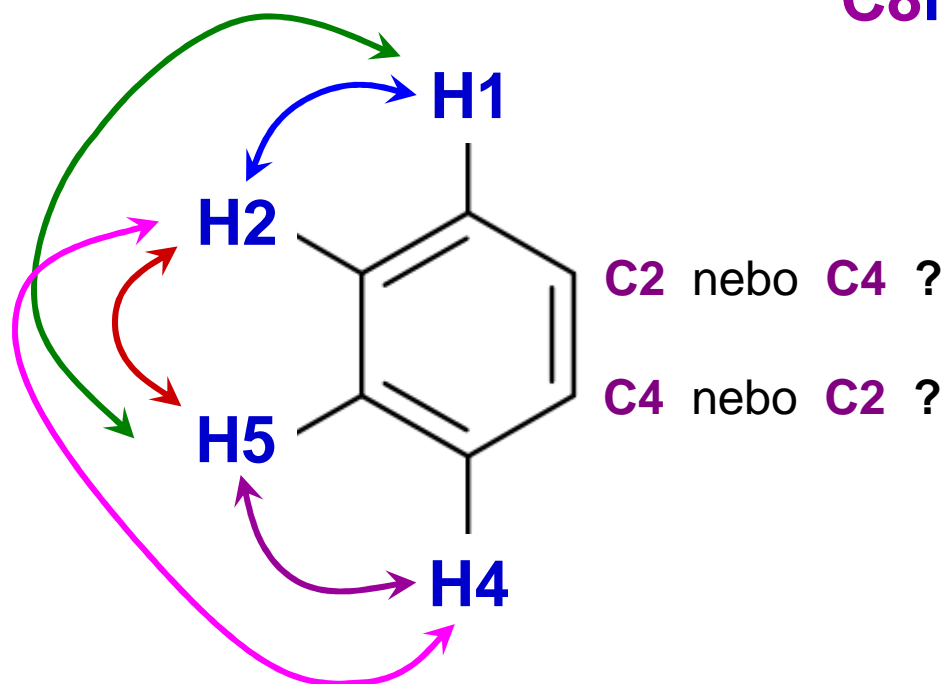
¹³C satelity



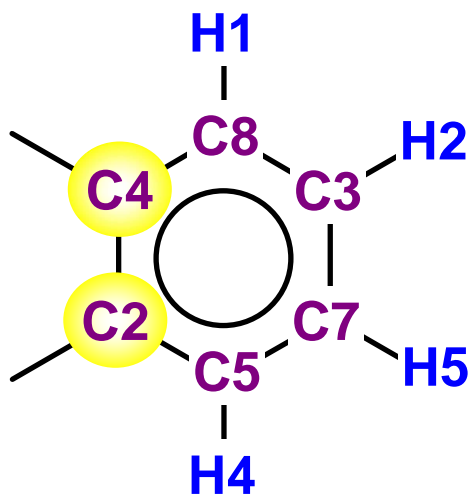
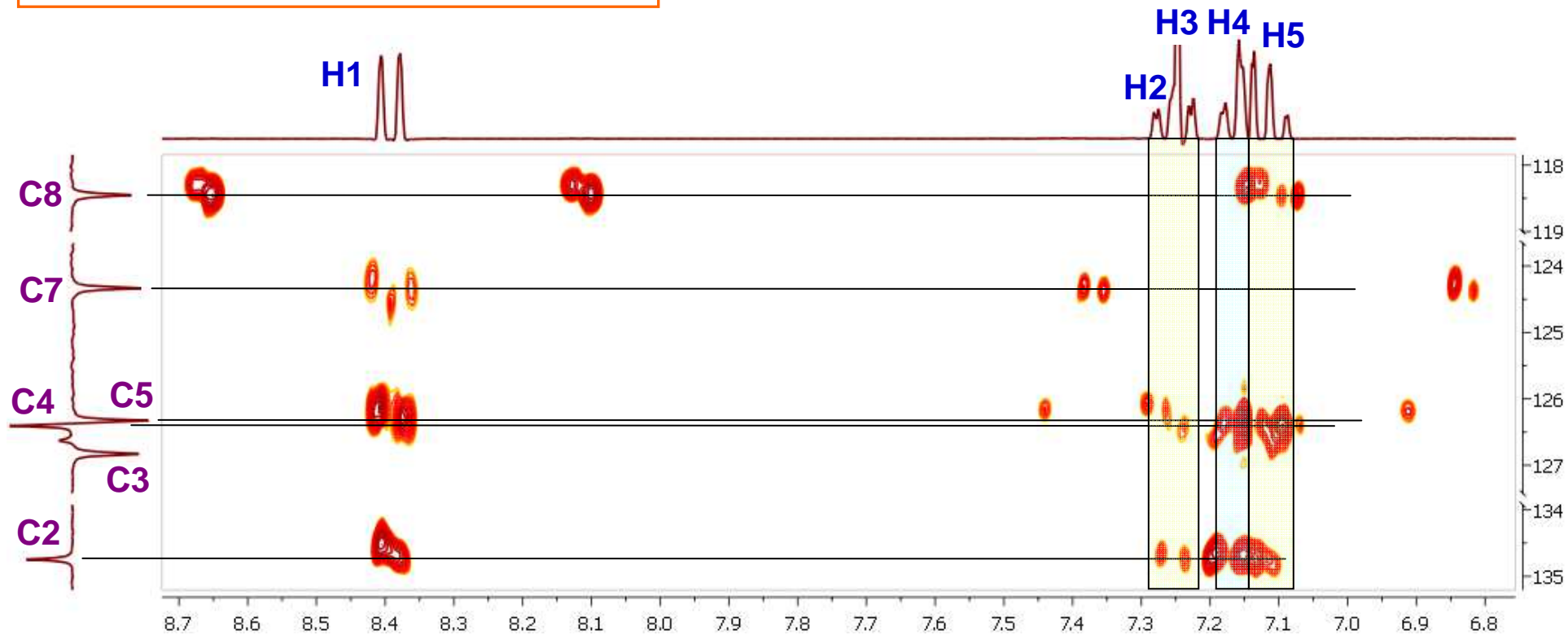
Seznam signálů ^1H a ^{13}C aromatických oblastech

C2 ... 134.74 ppm, C aromatický
C3 ... 126.83 ppm, CH aromatický
C4 ... 126.40 ppm, C aromatický
C5 ... 126.33 ppm, CH aromatický
C7 ... 124.33 ppm, CH aromatický
C8 ... 118.45 ppm, CH aromatický

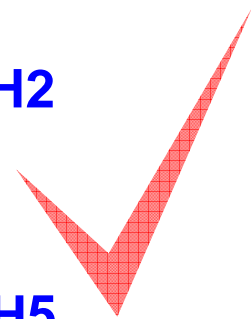
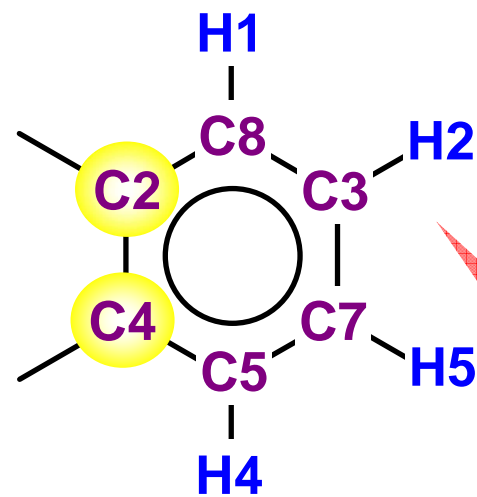
H1 ... 8.38 ppm, 1H, d, 8.2, 1.1 Hz
H2 ... 7.23 ppm, 1H, ddd, 8.3, 7.0, 2.0 Hz
H4 ... 7.15 ppm, 1H, dd, 7.6, 2.0 Hz
H5 ... 7.09 ppm, 1H, td, 7.3, 1.1 Hz



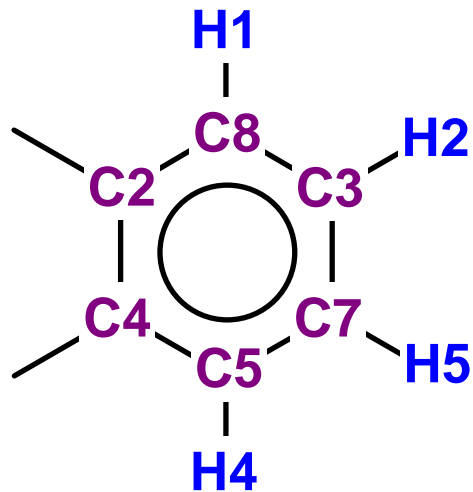
^1H - ^{13}C gHMBC 2D NMR



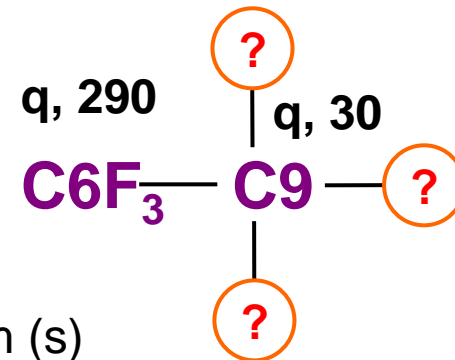
nebo



5H v aromatické oblasti



H3 není vázán na uhlíkový atom, vzhledem k posunu asi OH nebo CONH



^{19}F NMR: -74,5 ppm (s)

C9 je kvartérní uhlík = nenesení žádné vodíky

C1 ... 164.87 ppm,
dle posunu asi amid, N-C=O

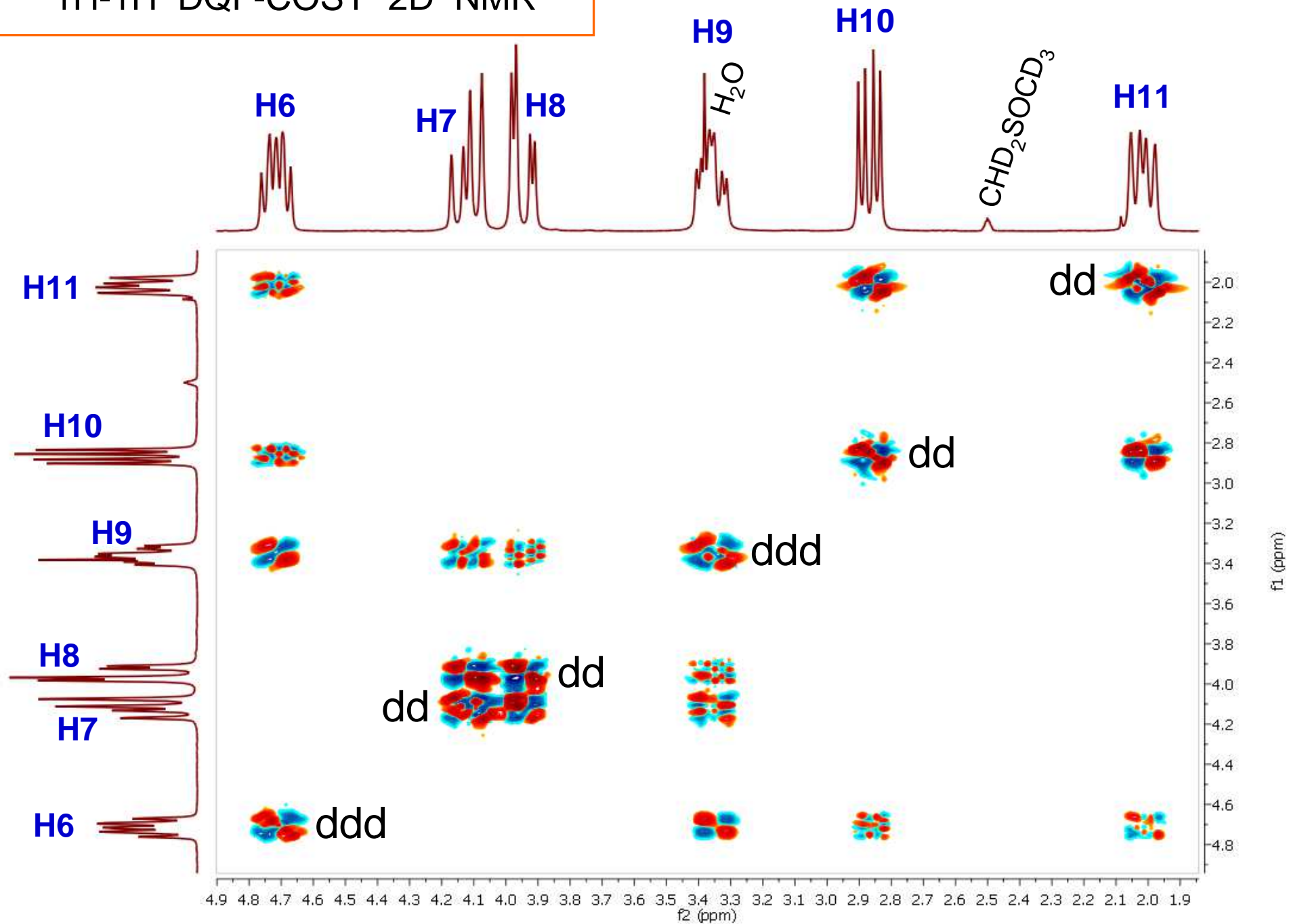
C10 ... 67.78 ppm, CH

C11 ... 45.62 ppm, C nebo CH₂

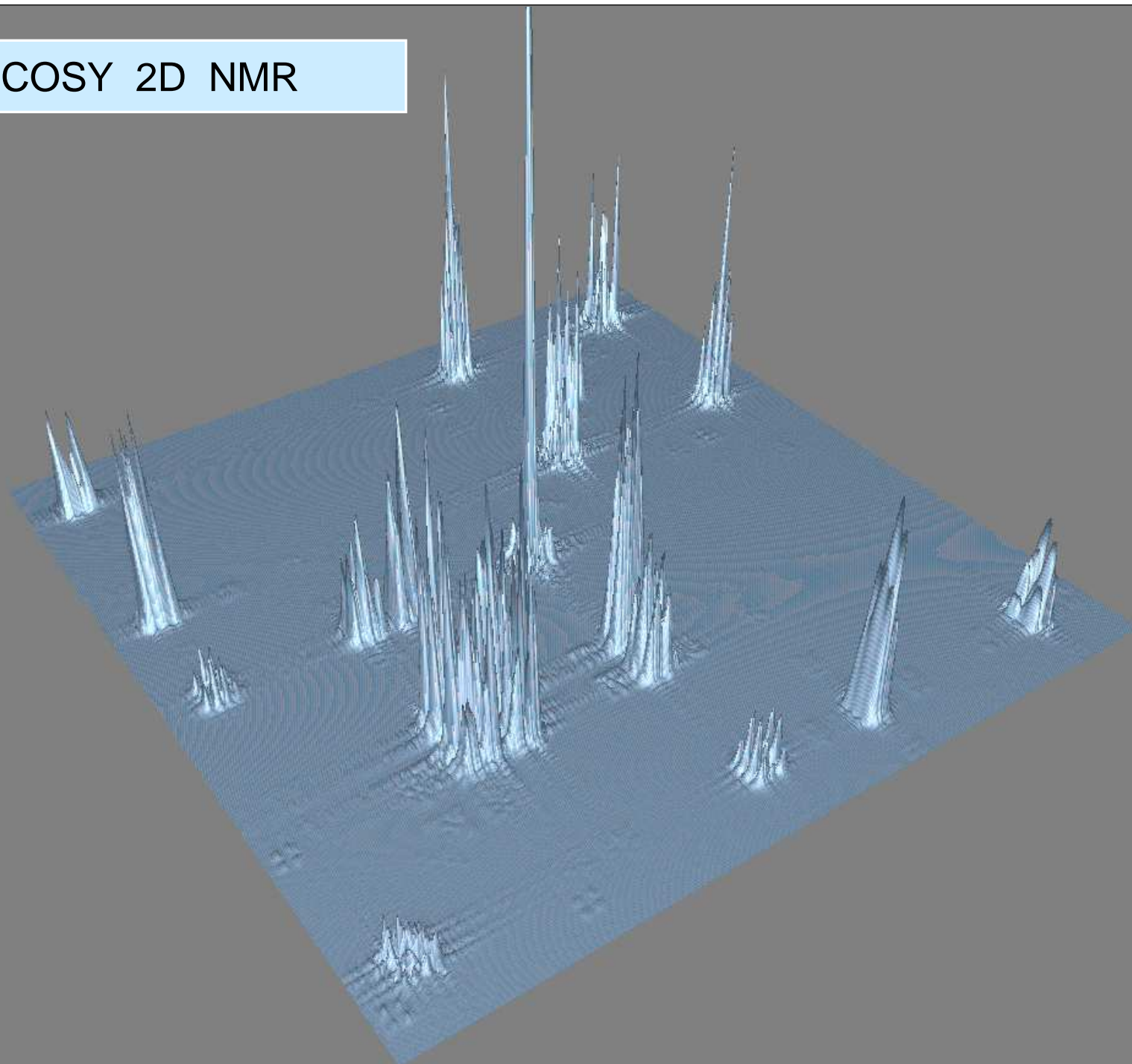
C12 ... 35.54 ppm, C nebo CH₂

6H v alifatické oblasti

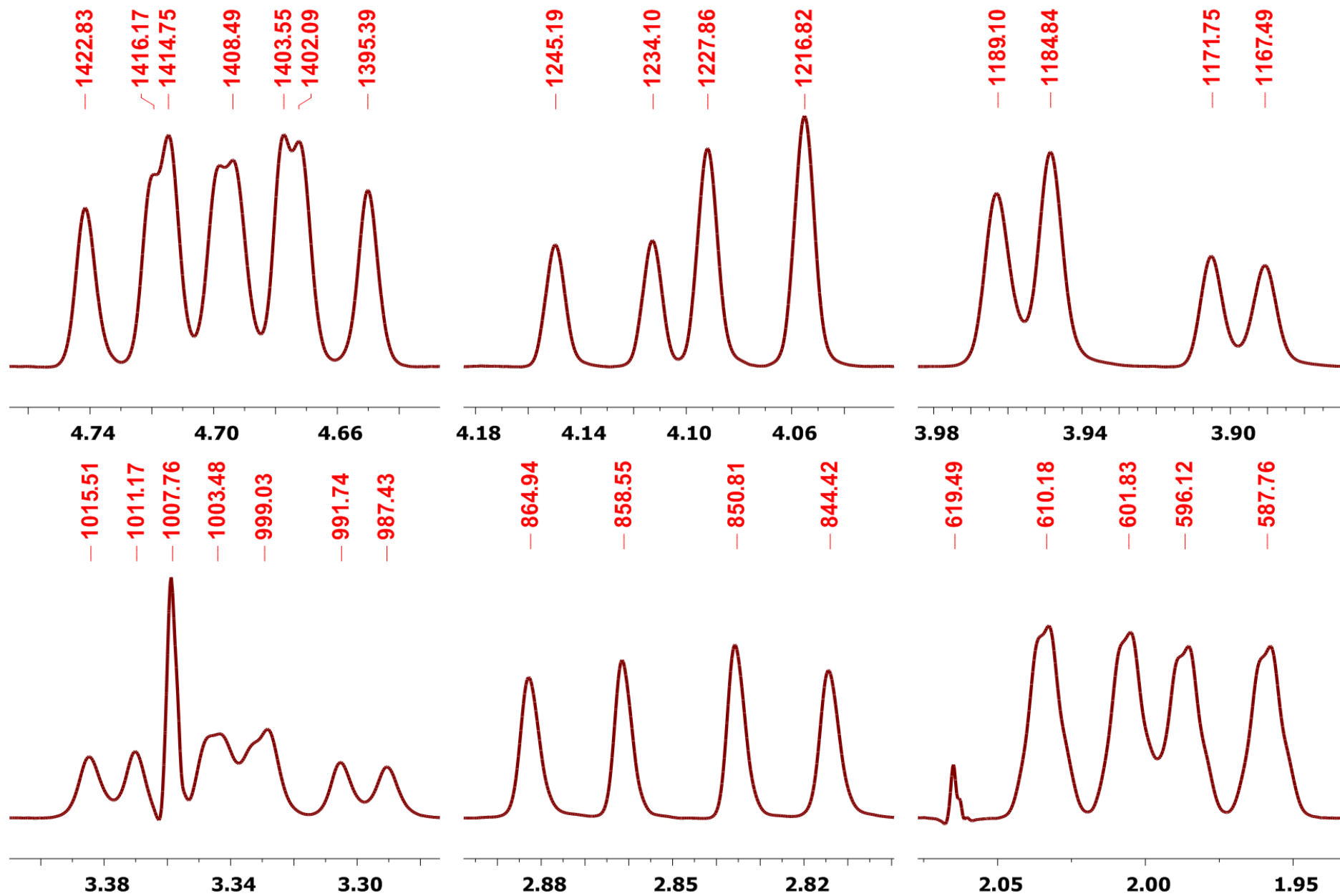
1H-1H DQF-COSY 2D NMR



^1H - ^1H COSY 2D NMR



¹H NMR



1H NMR

1422.83
1416.17
1414.75
1410.07
1408.35
1403.55
1402.09
1395.39

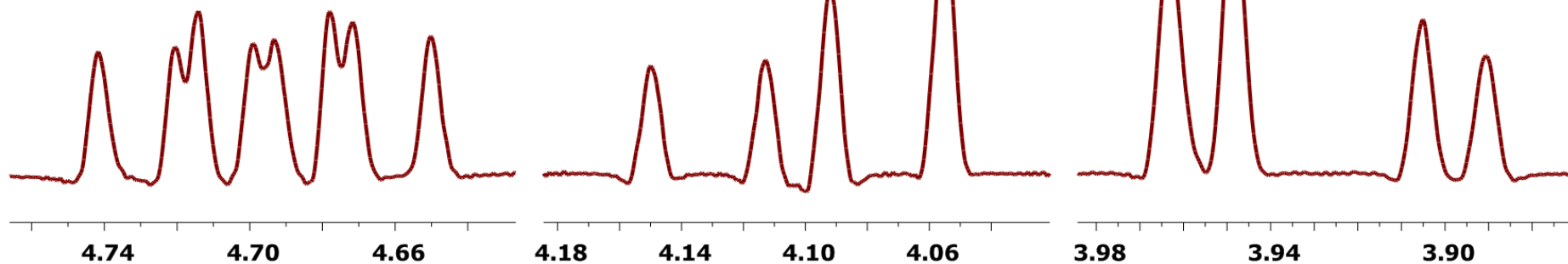
1245.19
1234.10
1227.86
1216.82

1189.10
1184.84
1171.75
1167.49

ddd, 12.7, 8.1, 6.7

dd, 17.3, 11.1 Hz

dd, 17.4, 4.3 Hz



1015.51
1011.17
1007.76
1003.48
999.03
991.74
987.43

864.94
858.55
850.81
844.42

619.49
611.26
610.18
602.88
601.83
597.02
596.12
588.70
587.76

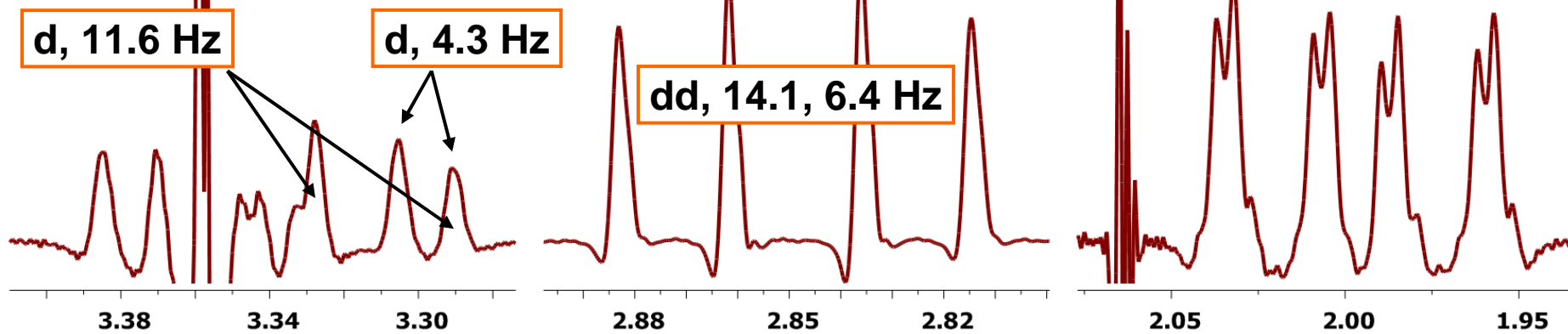
$28.08 - 11.6 - 4.3 = 12.2 \text{ Hz}$

d, 11.6 Hz

d, 4.3 Hz

dd, 14.1, 6.4 Hz

ddq, 14.1, 8.4, 1.0 Hz



Alifatická část

H6 ... 4.70 ppm, 1H, ddd, 12.7, 8.1, 6.7 Hz

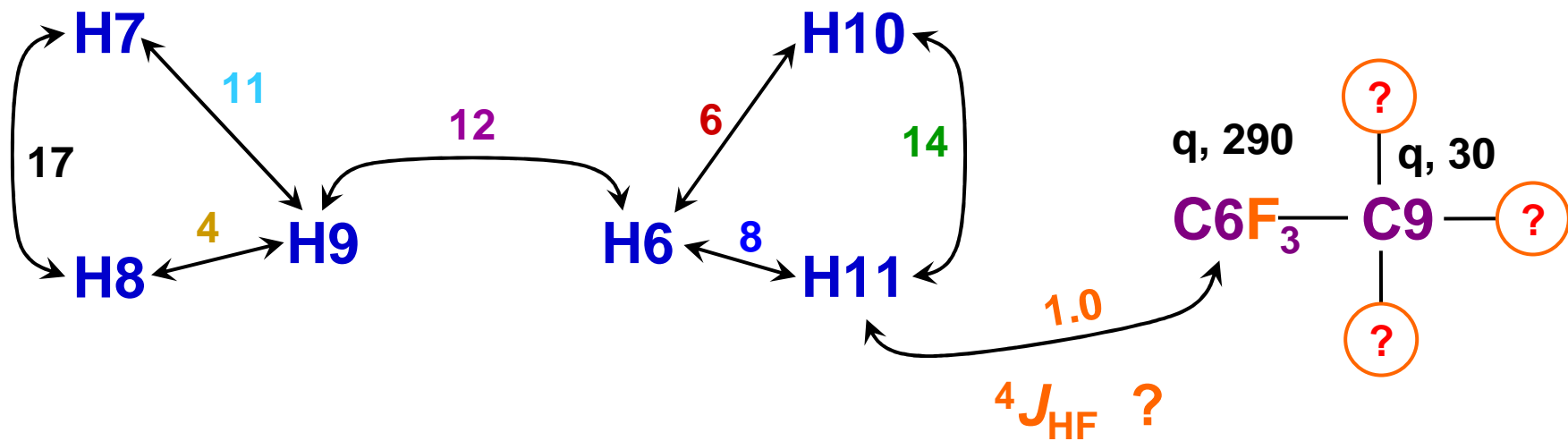
H7 ... 4.10 ppm, 1H, dd, 17.3, 11.1 Hz

H8 ... 3.93 ppm, 1H, dd, 17.4, 4.3 Hz

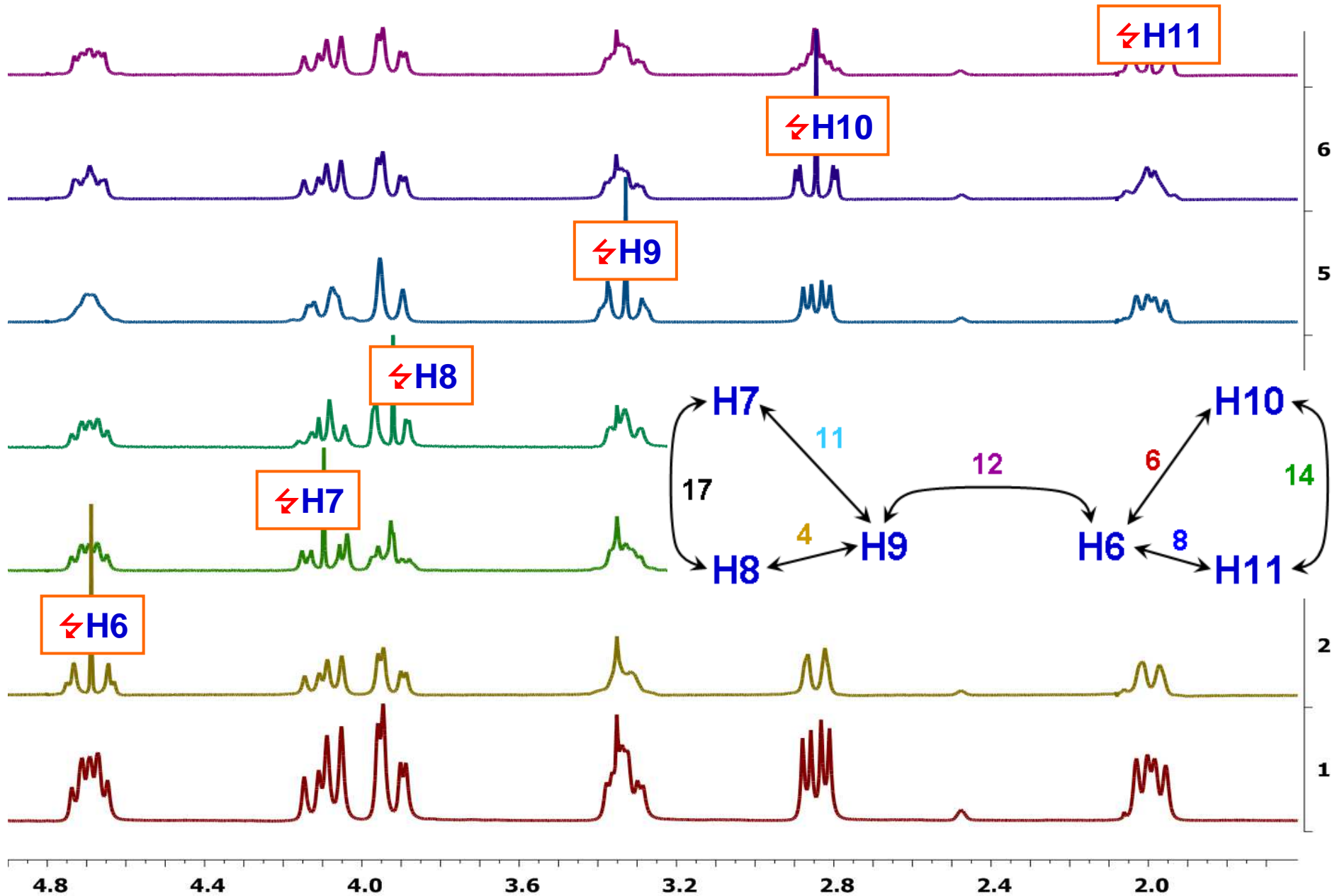
H9 ... 3.34 ppm, 1H, ddd, 12.2, 11.6, 4.3 Hz

H10 ... 2.85 ppm, 1H, dd, 14.1, 6.4 Hz

H11 ... 1.99 ppm, 1H, ddq, 14.1, 8.4, 1.0 Hz

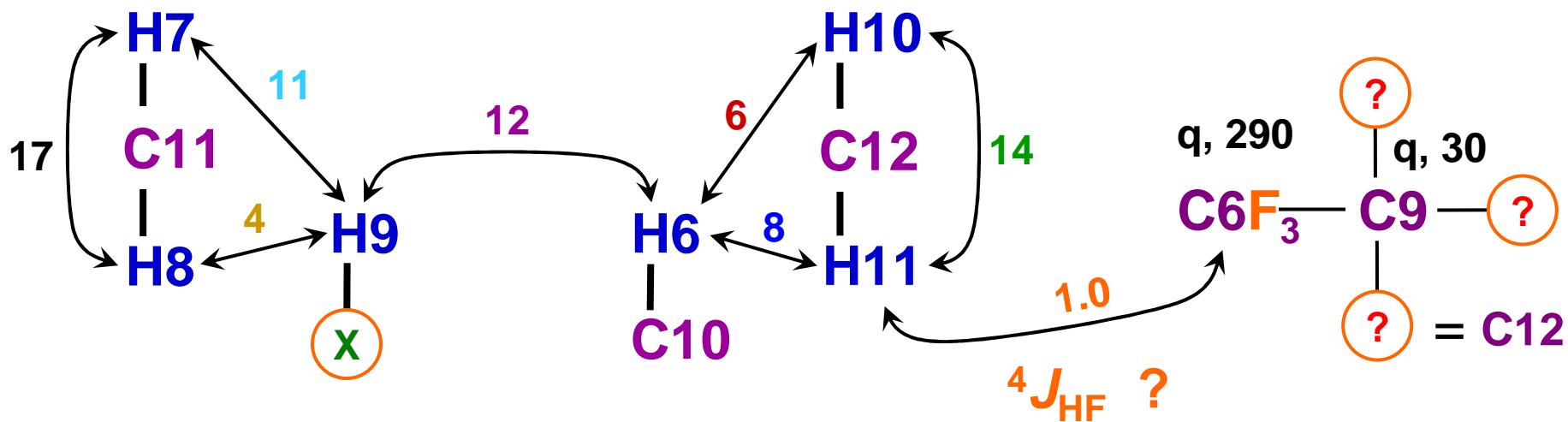
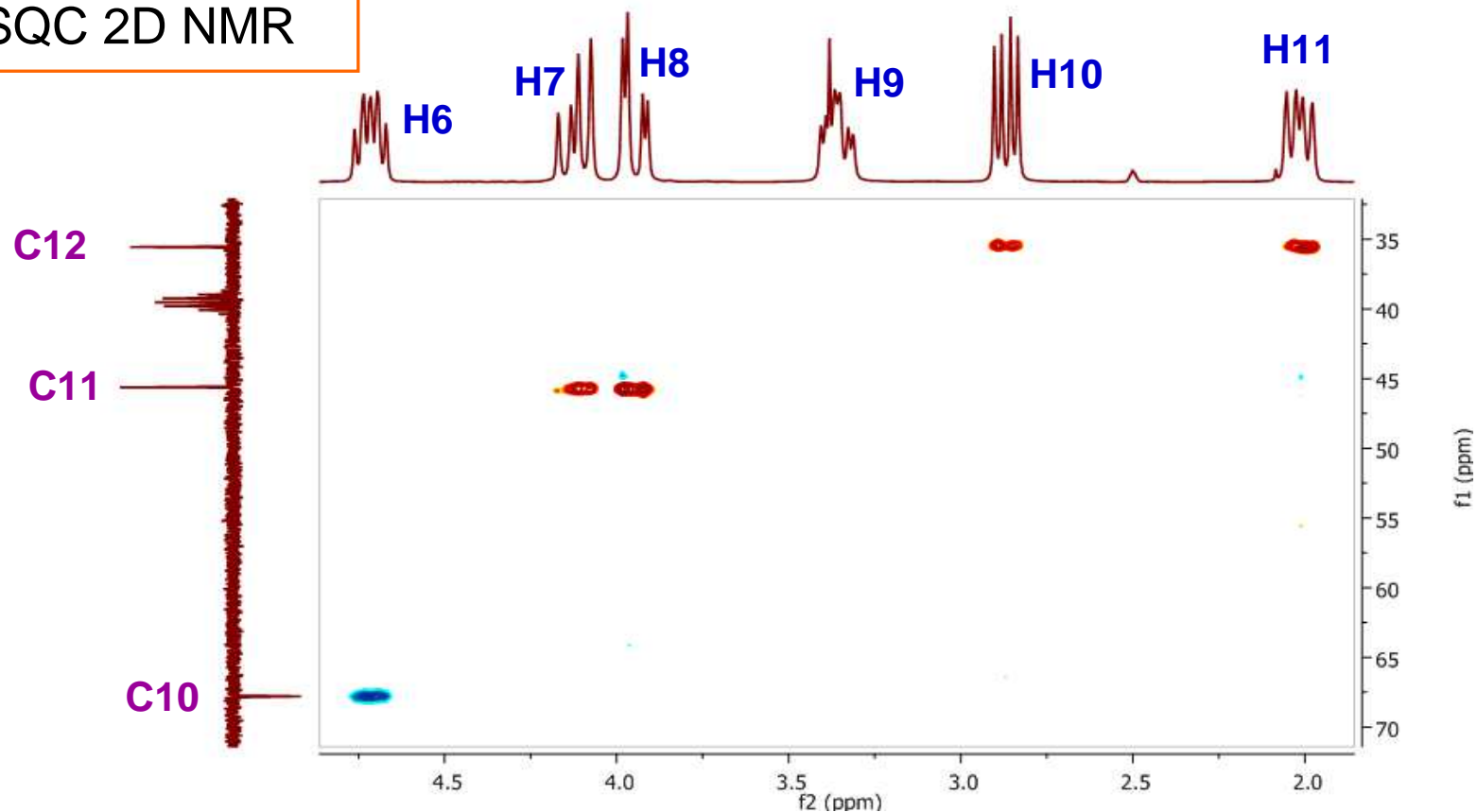


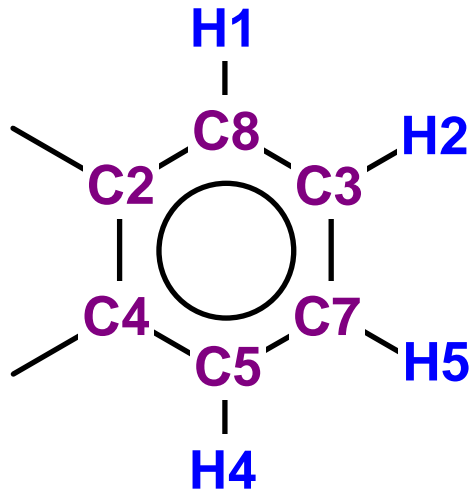
$^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ Selektivní homonucleární dekapling



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ gHSQC 2D NMR

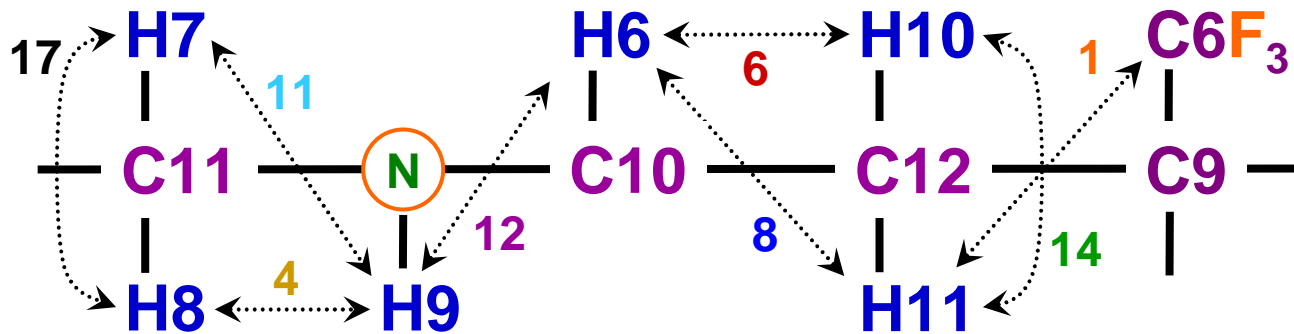
molekula
má
chirální
centrum





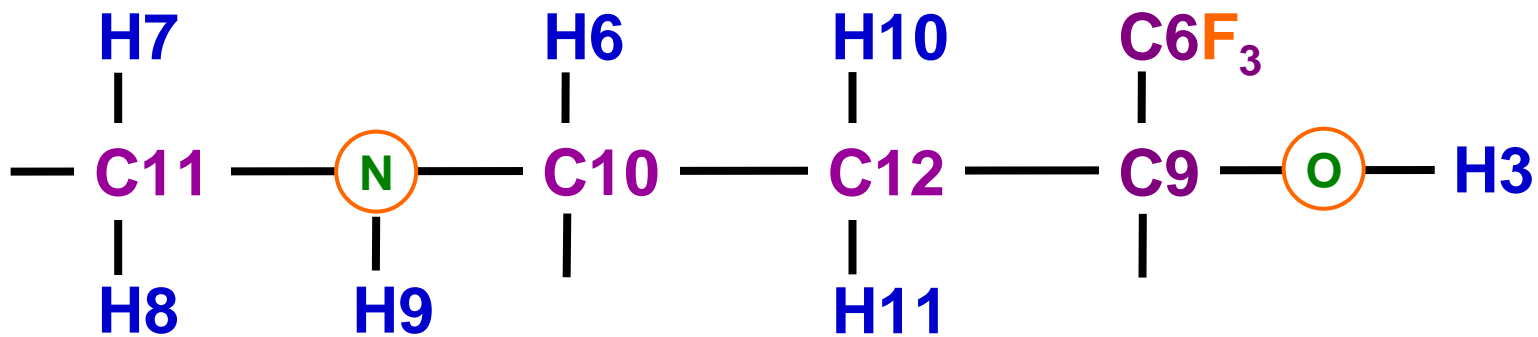
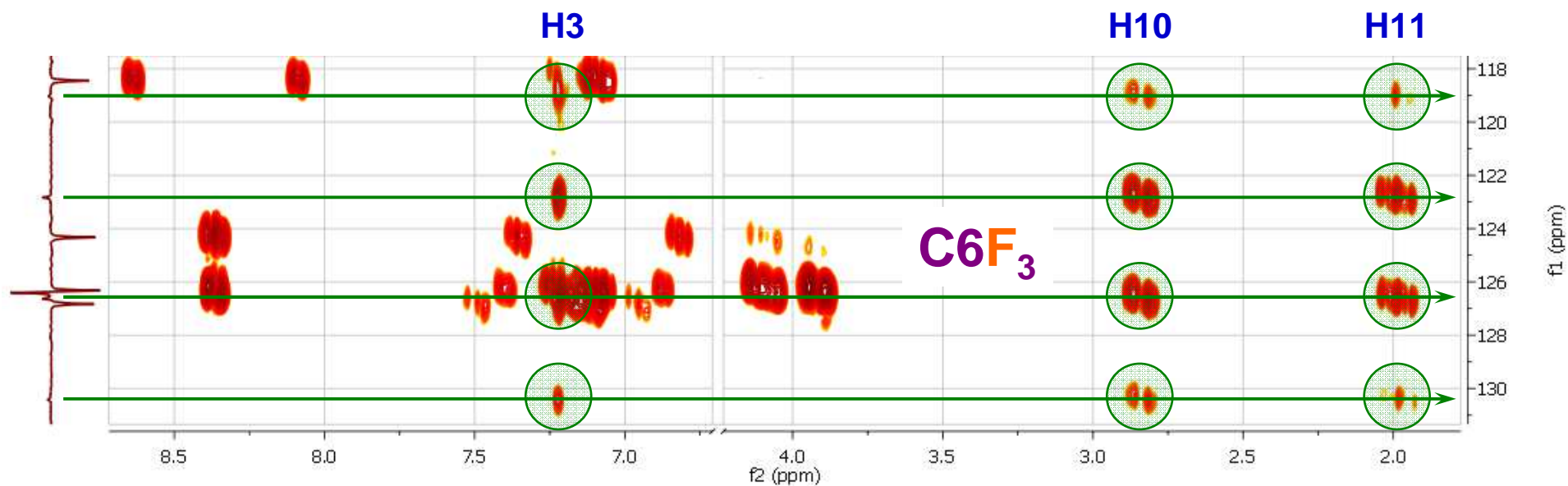
H3 není vázán na uhlíkový atom, vzhledem k posunu asi OH nebo CONH

C1 ... 164.87 ppm,
dle posunu asi amid, N-C=O

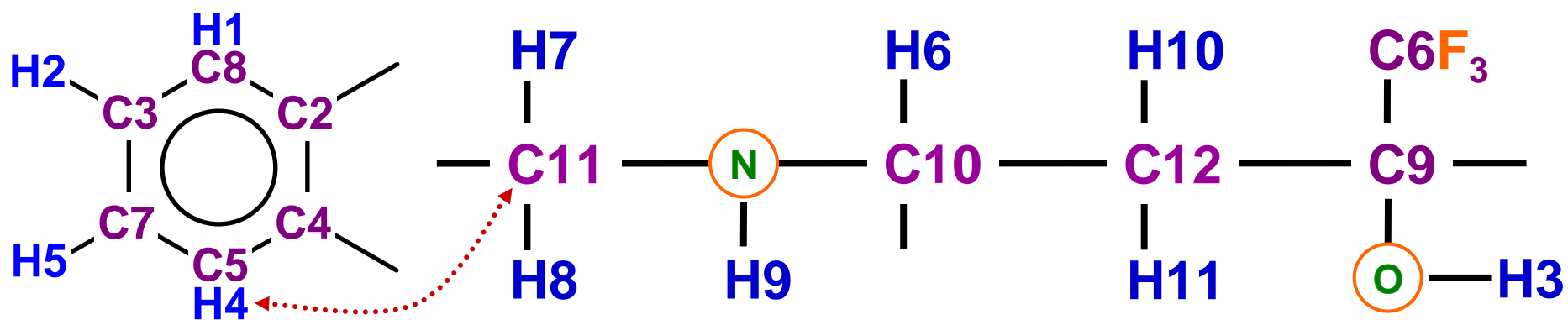
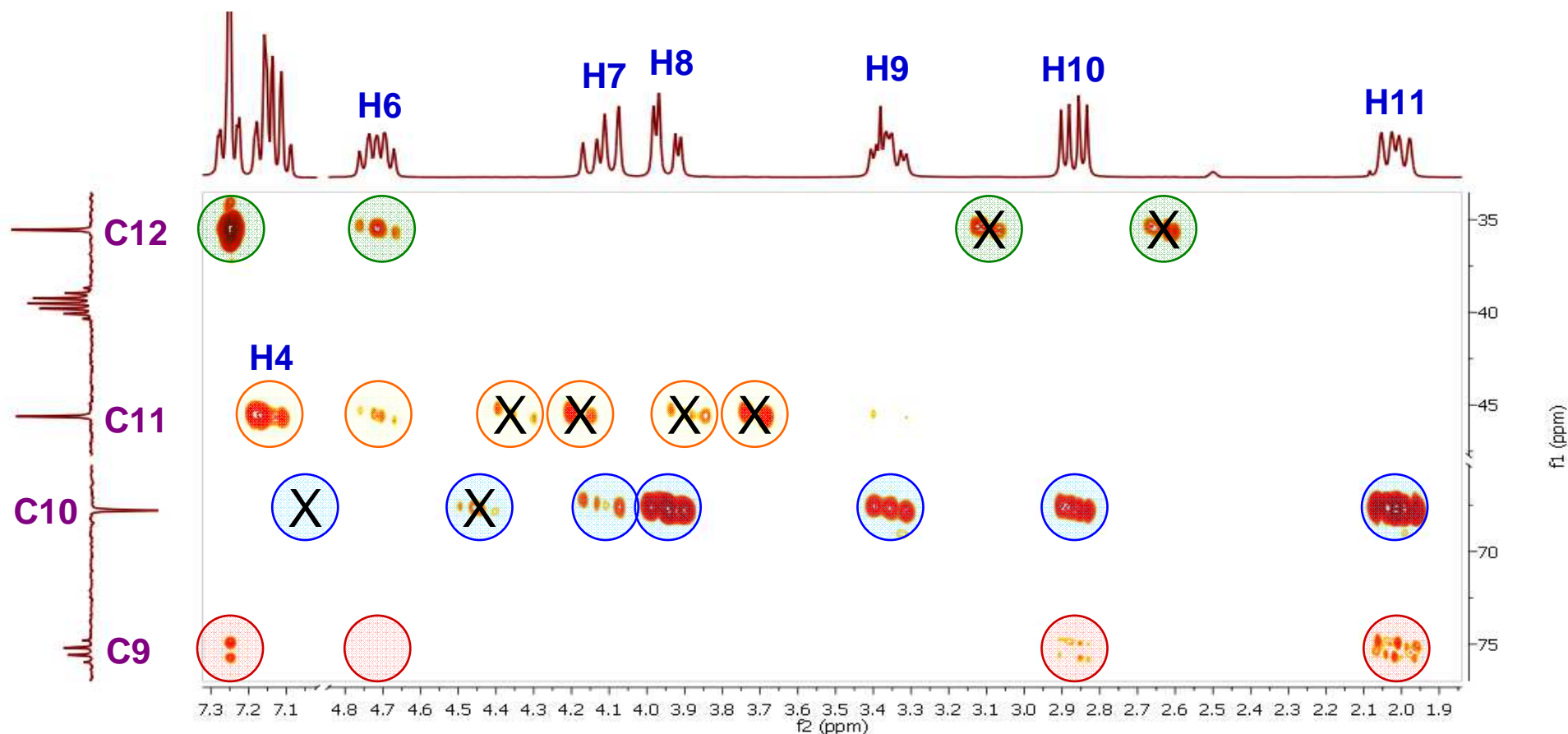


C9 je kvartérní uhlík = nenesé žádné vodíky

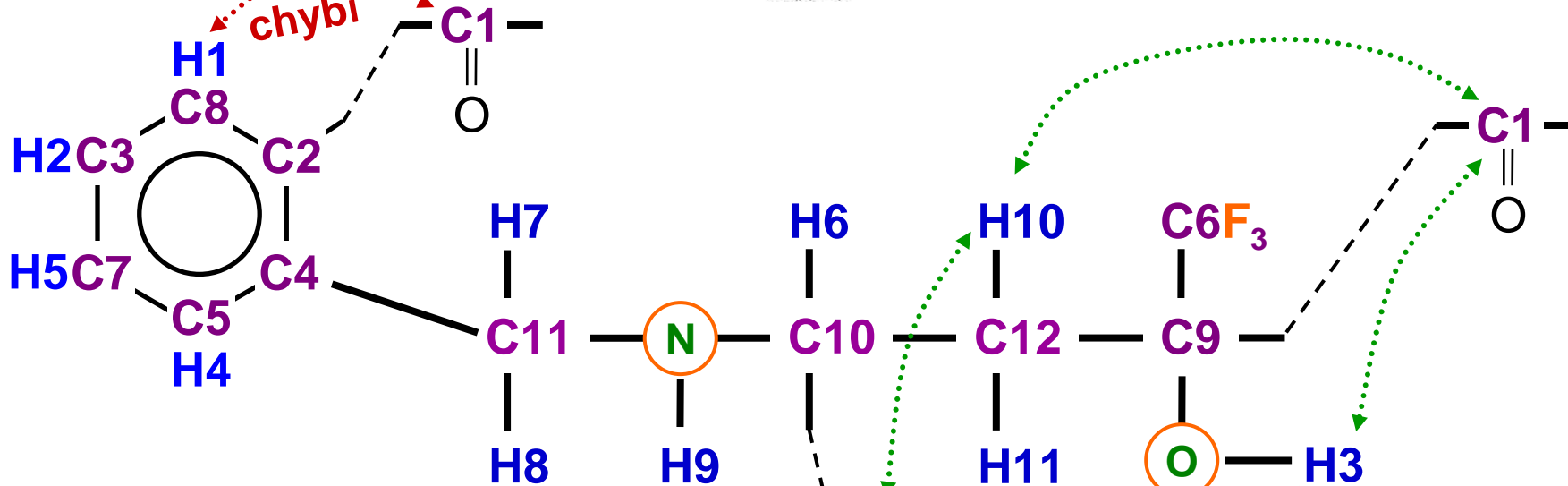
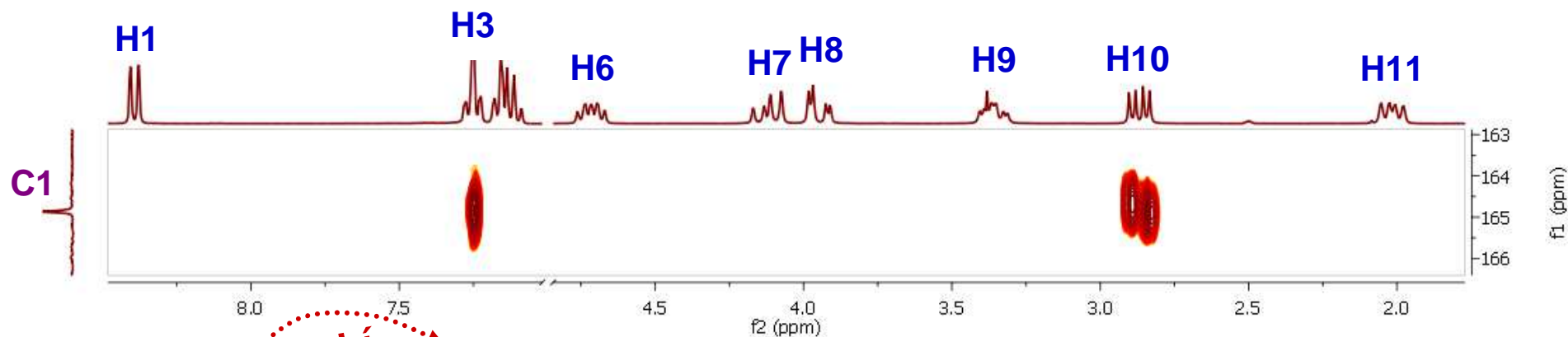
$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ gHMBC 2D NMR



$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ gHMBC 2D NMR

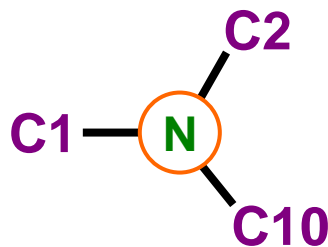


$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ gHMBC 2D NMR

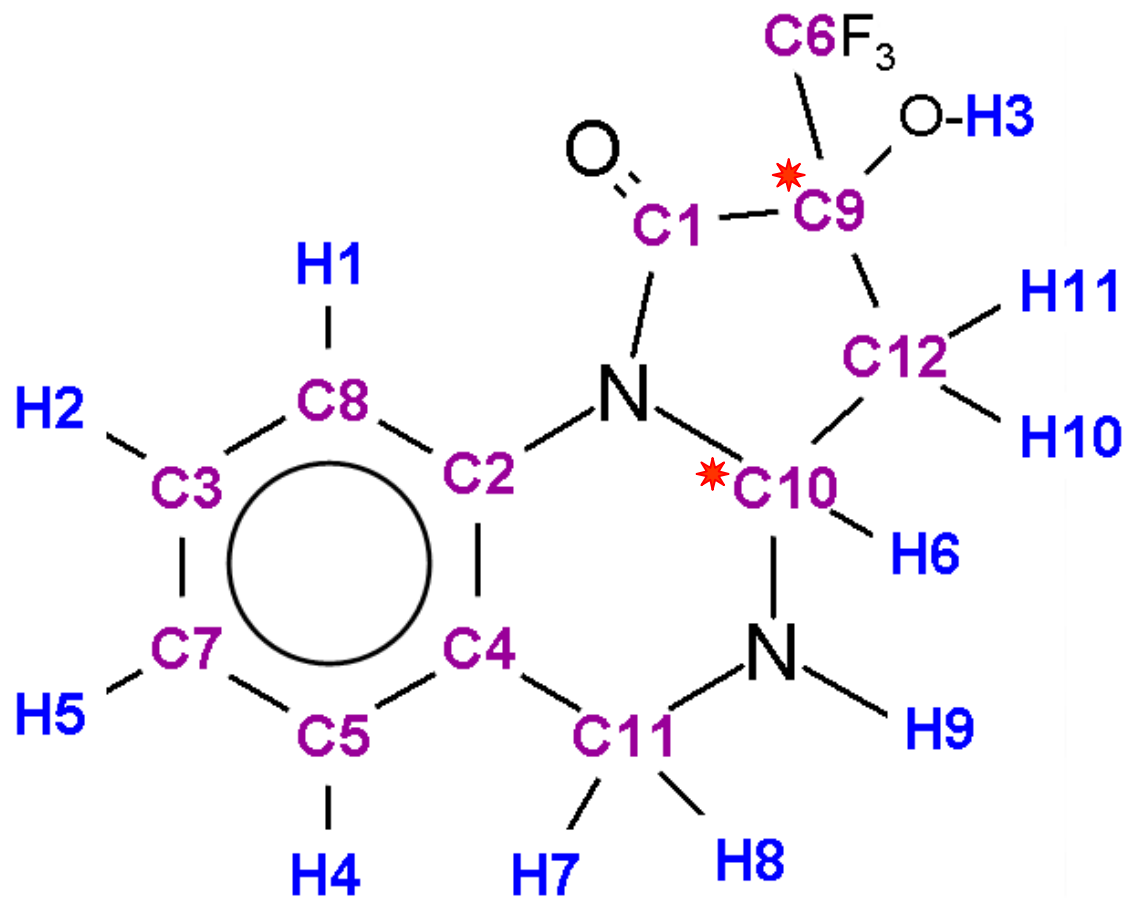
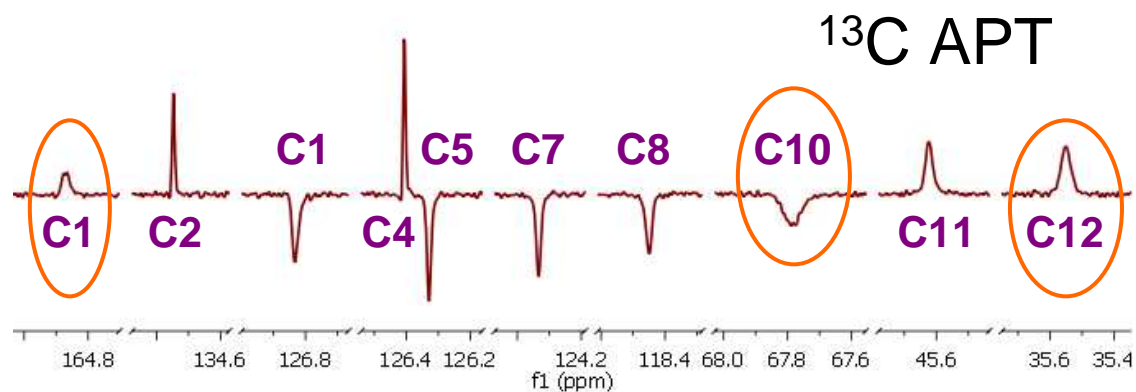
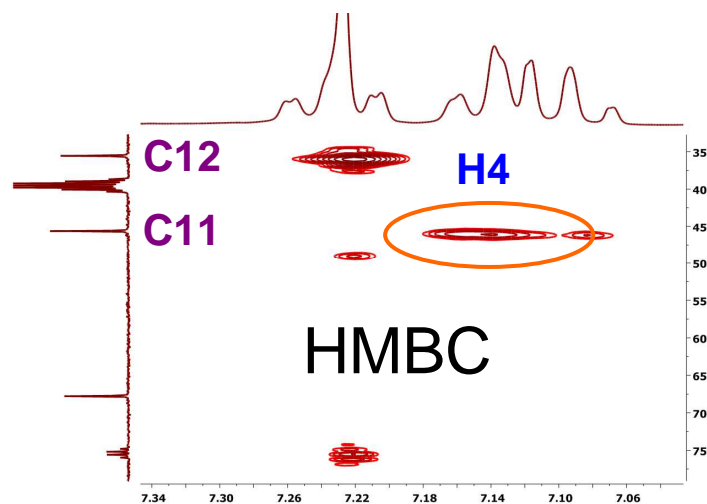
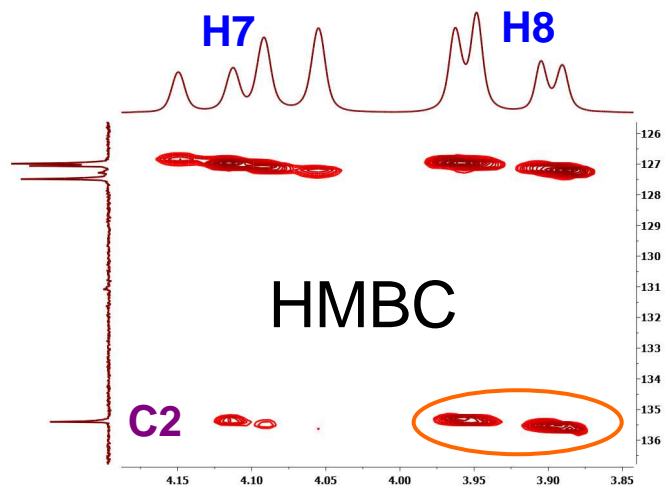


C1 není vázán ani na **C2** ani na **C10**

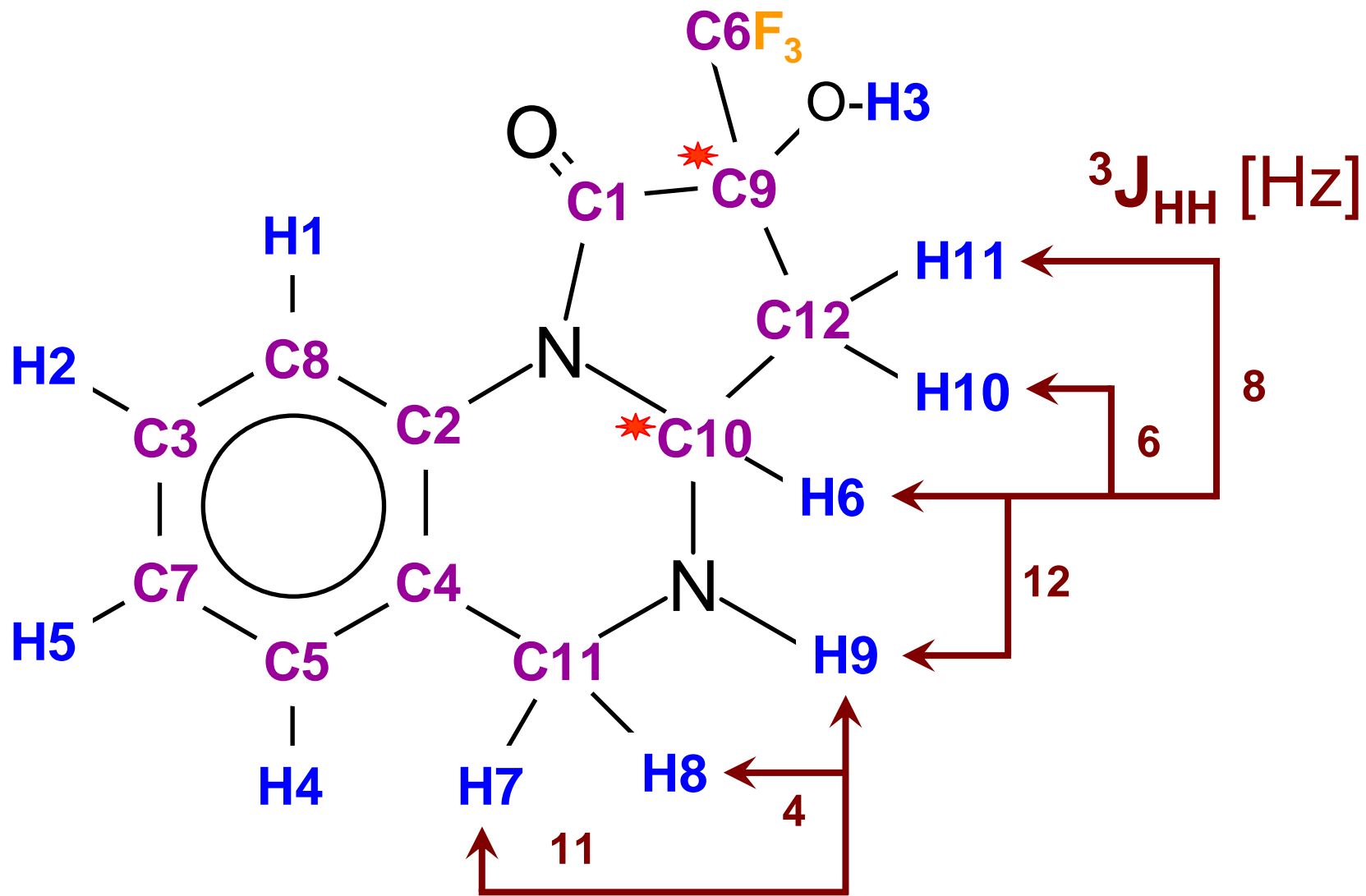
C1 dle 164.87 ppm, asi amid, N-C=O



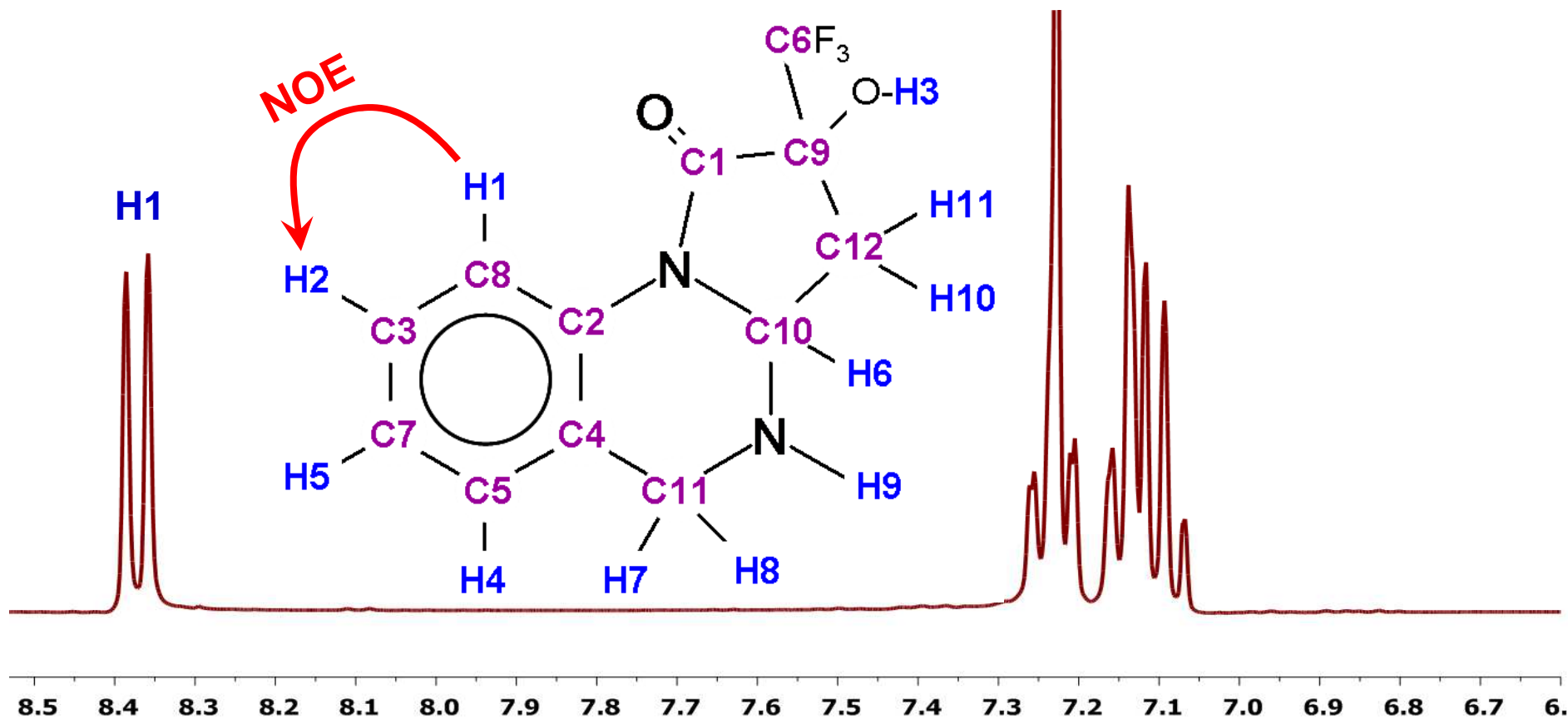
Kovalentní struktura



Stereostruktura neznámé látky



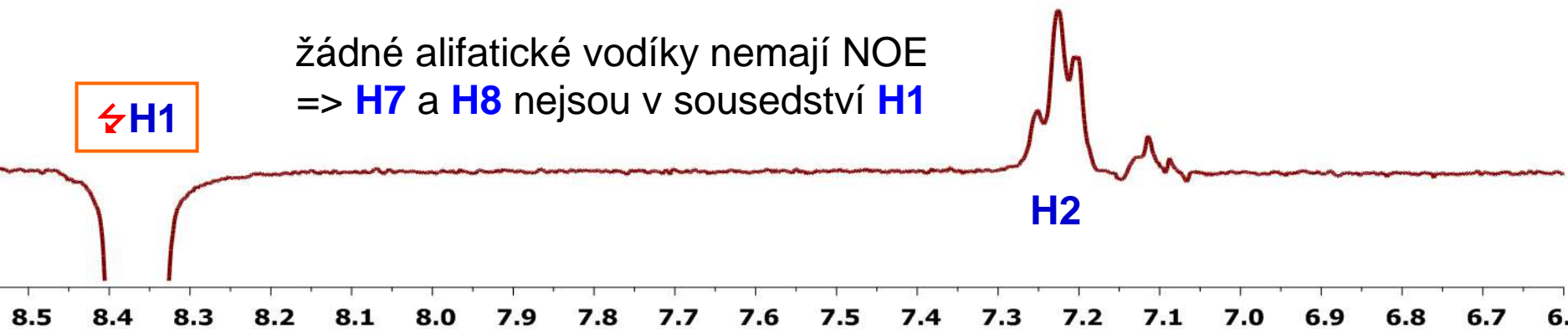
^1H - ^1H NOESY1D NMR



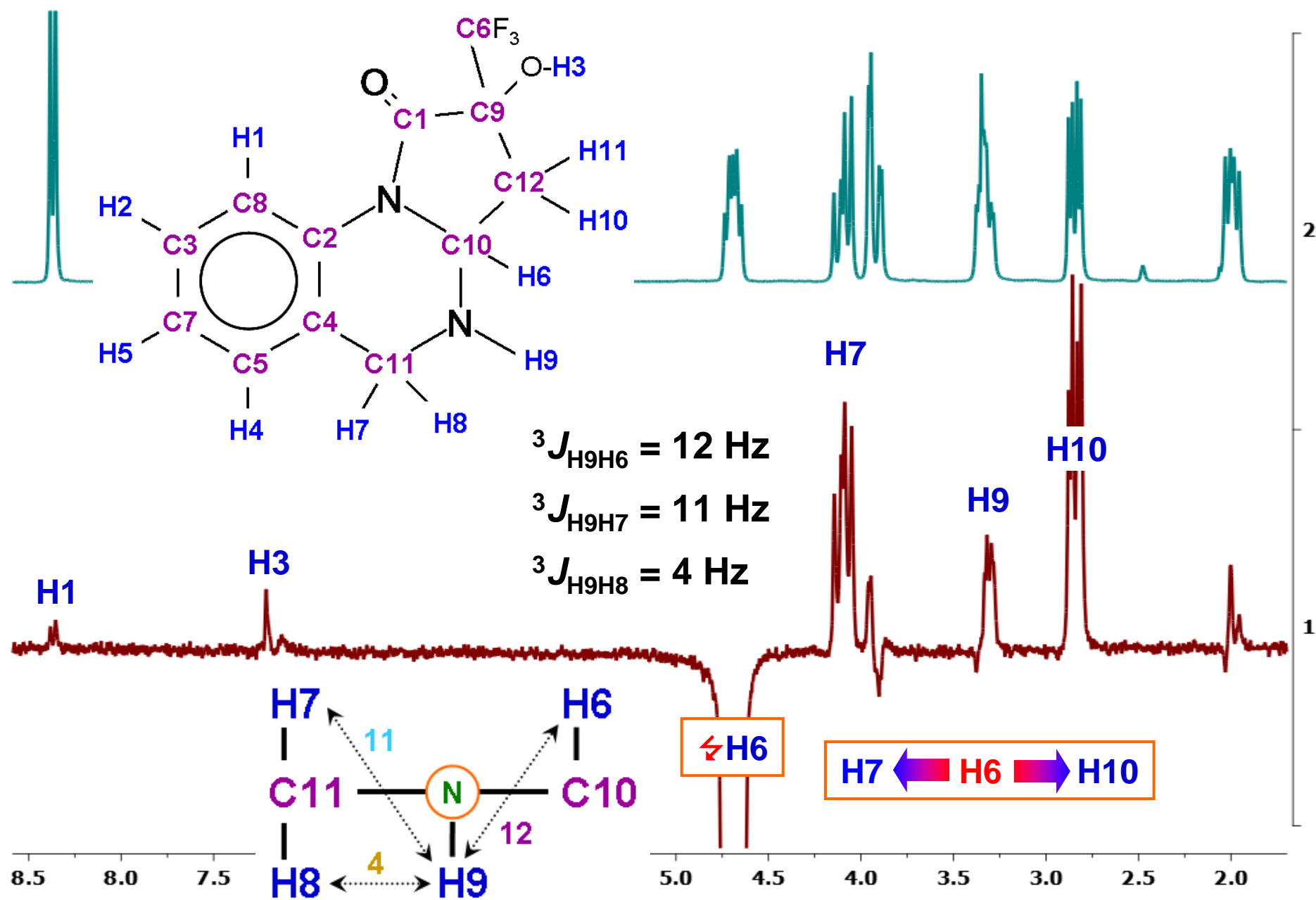
žádné alifatické vodíky nemají NOE
=> **H7** a **H8** nejsou v susedství **H1**

↖ **H1**

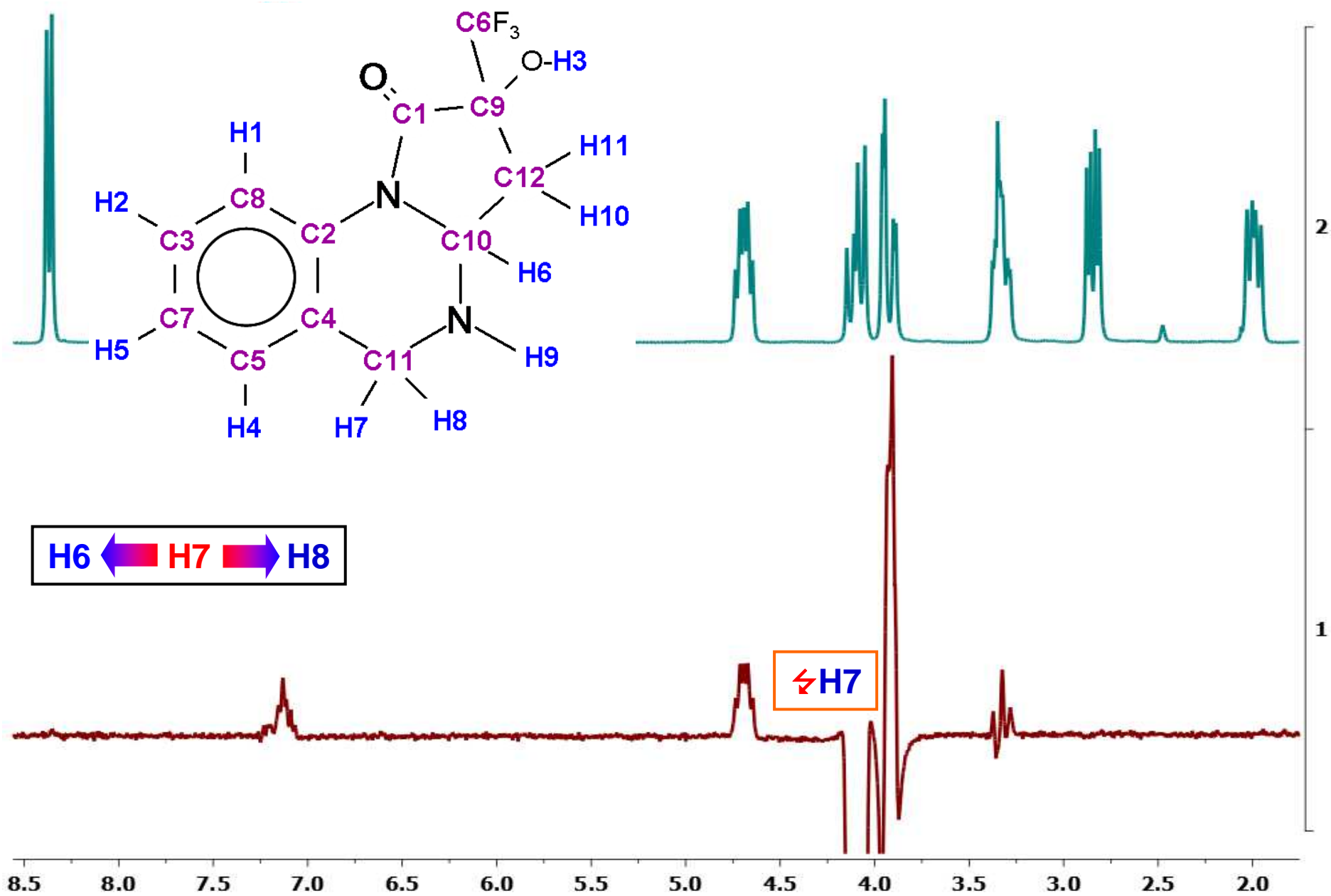
H2



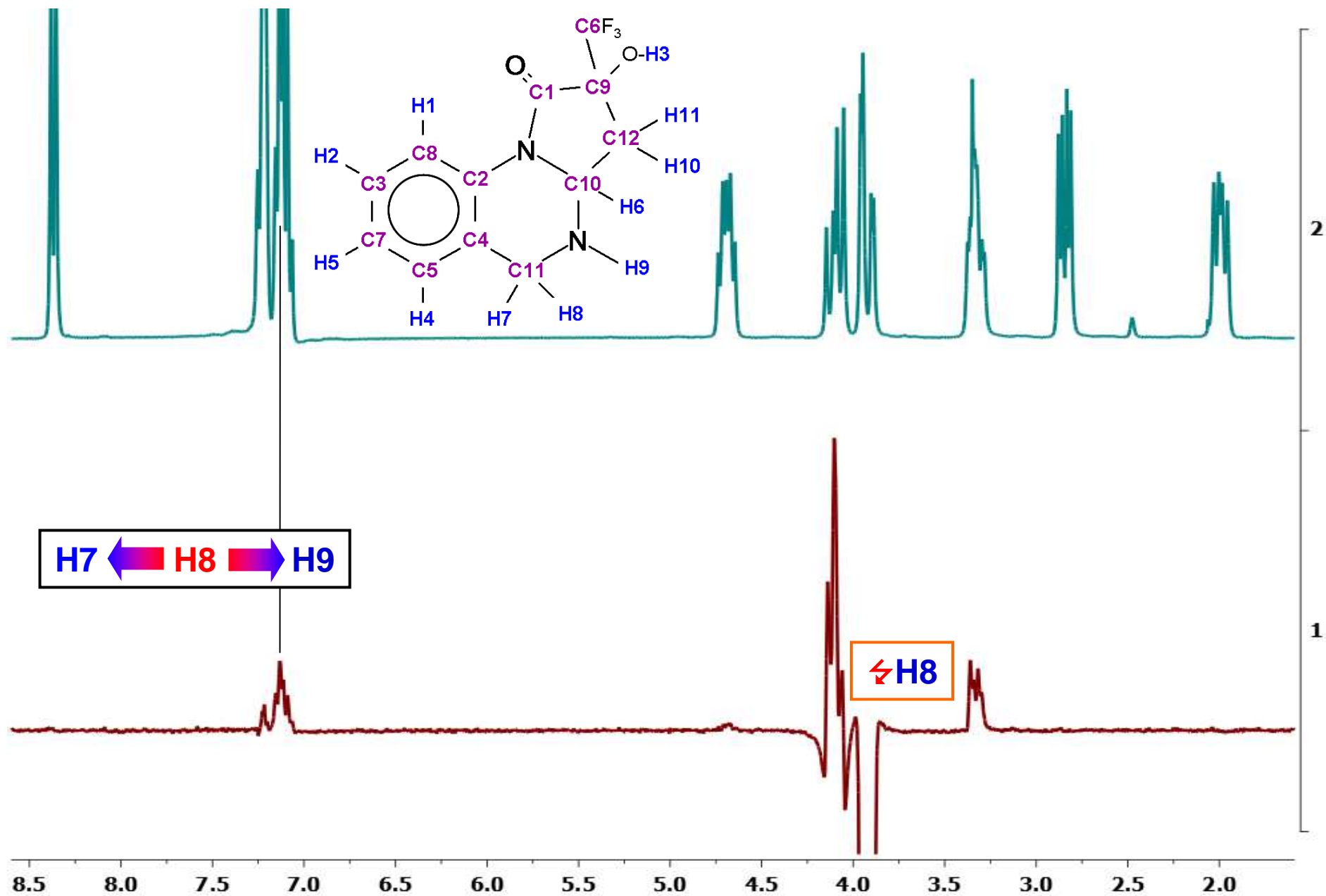
^1H - ^1H NOESY1D NMR



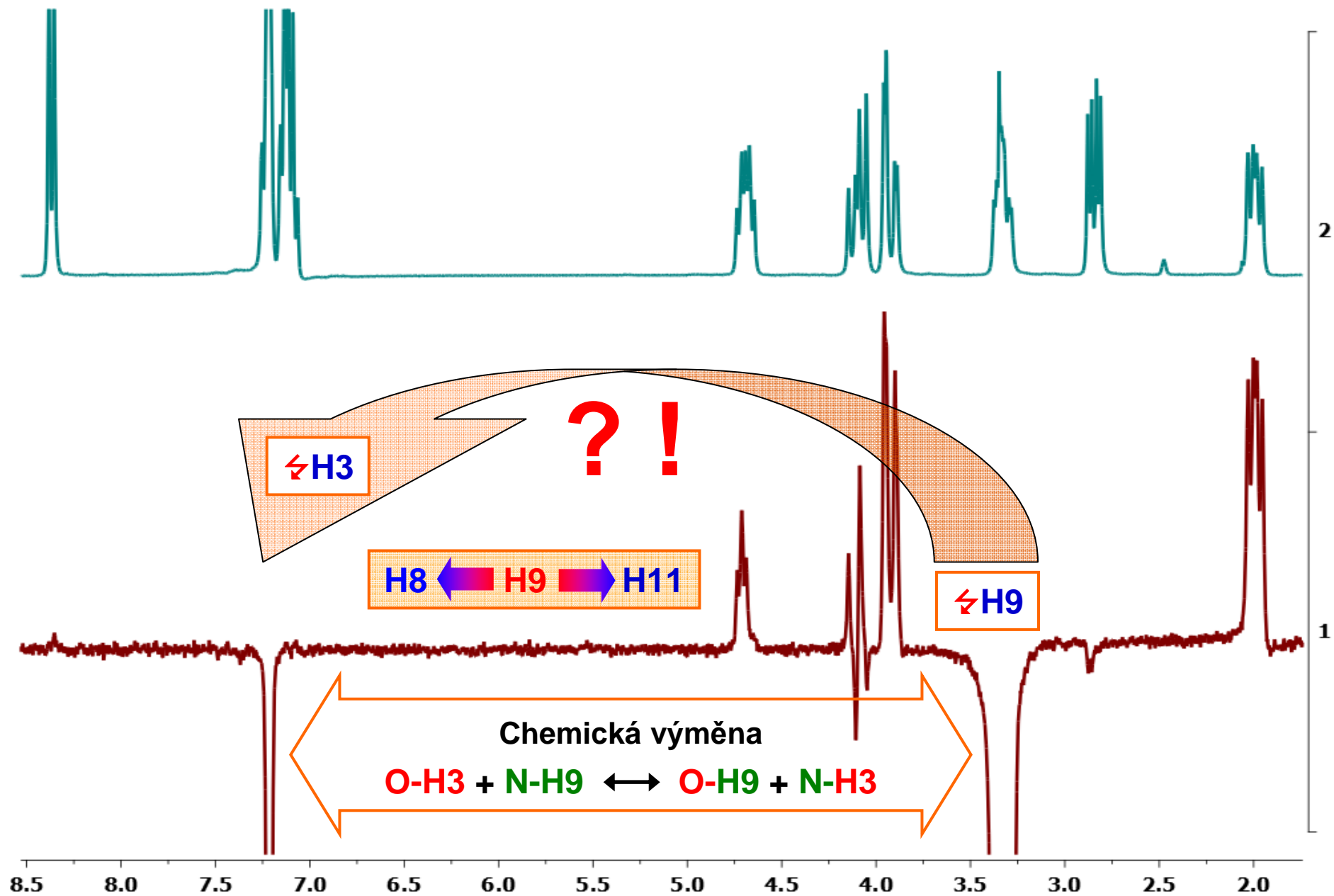
^1H - ^1H NOESY1D NMR



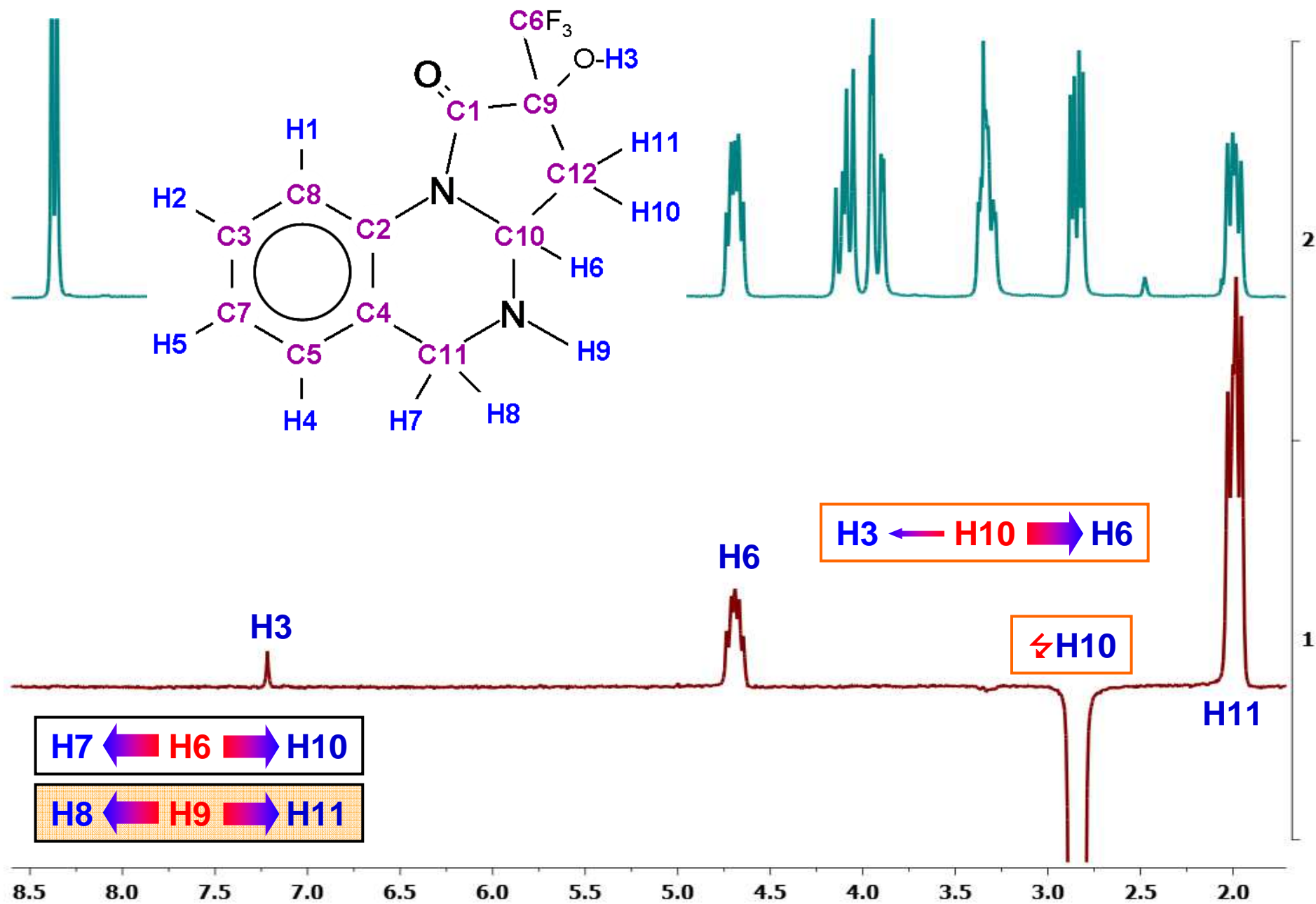
^1H - ^1H NOESY1D NMR



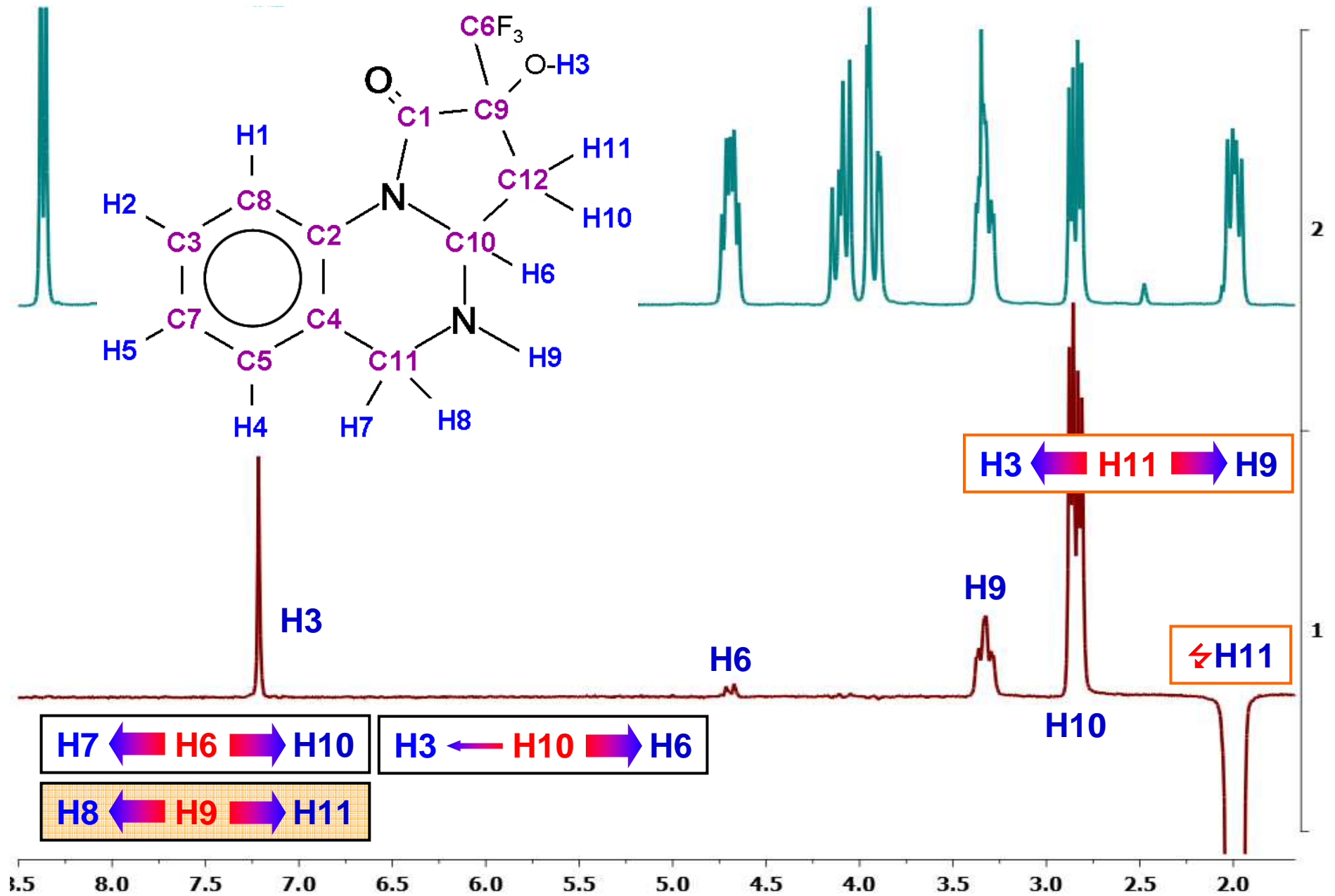
^1H - ^1H NOESY1D NMR



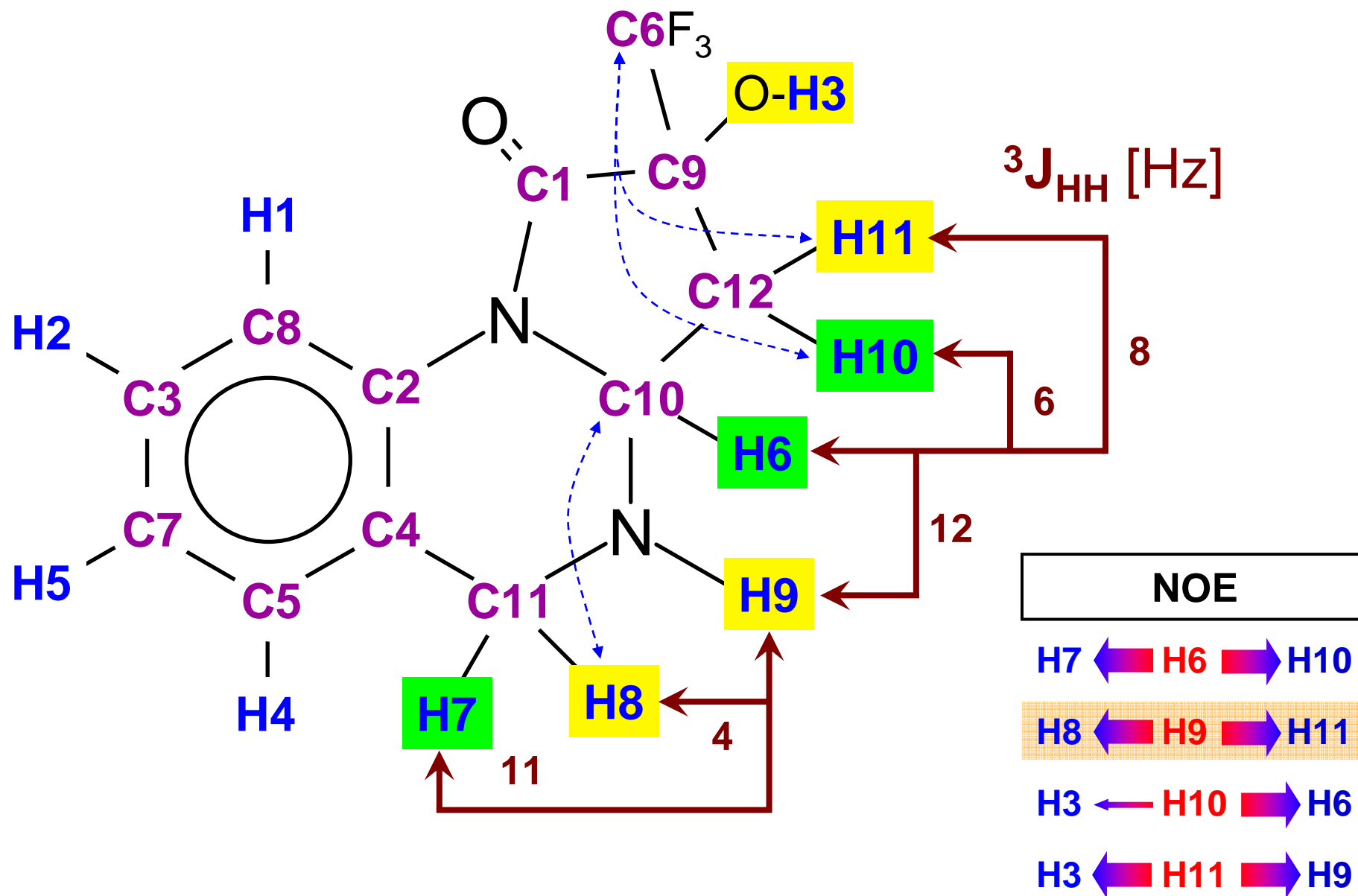
^1H - ^1H NOESY1D NMR



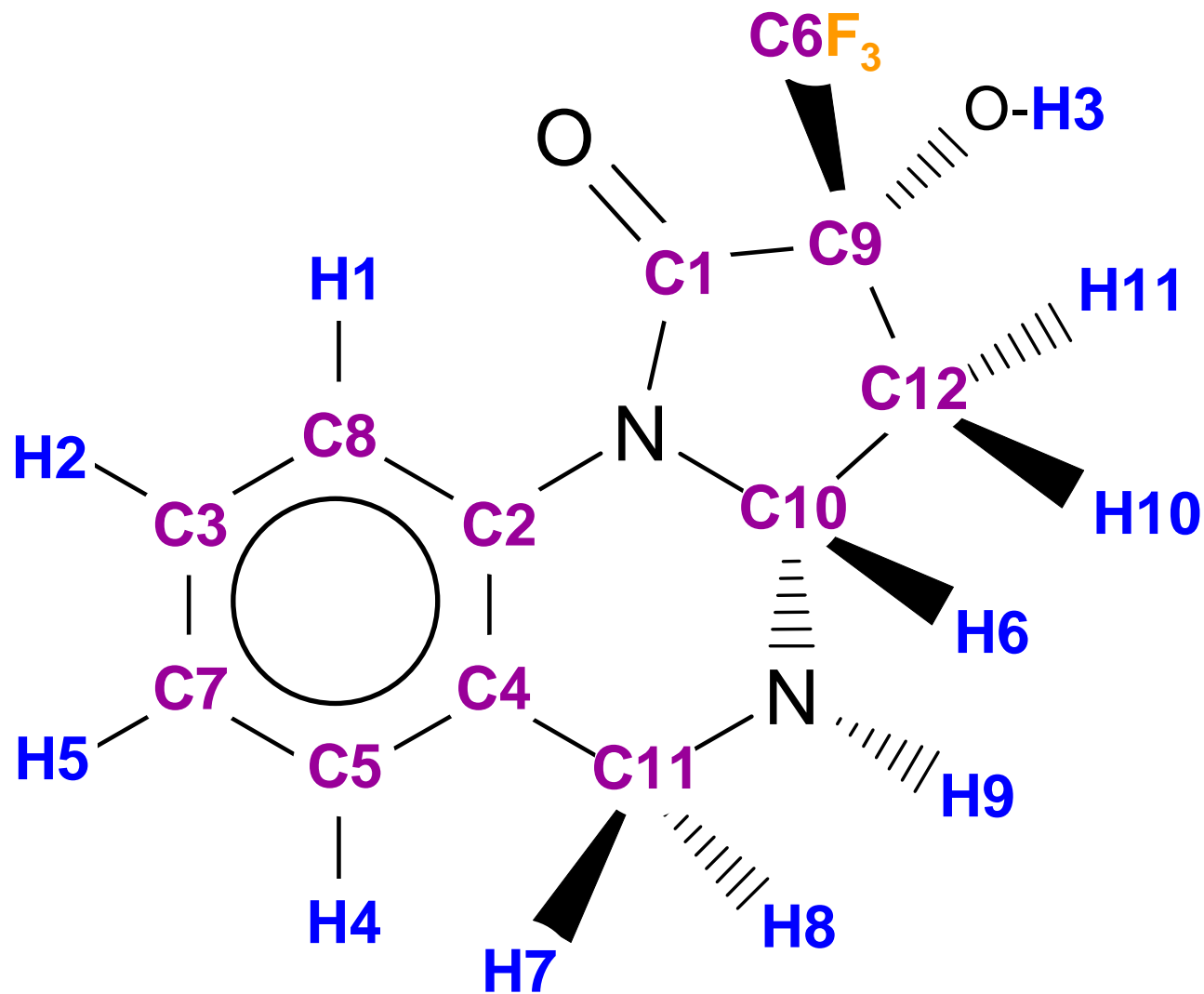
^1H - ^1H NOESY1D NMR



NOE a ${}^3J_{HH}$ a HMBC



Struktura neznámé látky



Ukázat model a všemožné úhly a vzdálenosti

Např. W-interakce HF je pravděpodobnější pro trans H než pro cis a podobně.

Dát dva úhly HCCC a k tomu klasický průběh a řez v jakém budou poměru

konstanty a k tomu objem píku v HMBC atd., atp.,

Doměřit ^{19}F - ^{13}C NMR