

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>

Stanovení struktury látky $C_6H_{11}ClO_2$ pomocí NMR spekter

1H - ^{13}C HSQC či HMQC

1H - ^{13}C interakce $J_{HC} \sim 146$ Hz, tedy přes jednu kovalentní vazbu

verze 20. 1. 2022

Heteronukleárně „přes jednu vazbu“ korelovaná 2D NMR spektra

HSQC Heteronuclear **S**ingle **Q**uantum **C**oherence

Různé sekvence měření,
ale „stejná“ spektra

HMQC Heteronuclear **M**ultiple **Q**uantum **C**oherence

^1H - ^{13}C HSQC či HMQC krospektrum mezi signály ^{13}C a ^1H znamená, že mezi jádry je spin-spinová interakce, jejíž J_{HC} má hodnotu blízkou nastavené hodnotě, obvykle ca. 146 Hz, tedy hodnotě typické pro interakce přes jednu vazbu (125-165 Hz)

Komplikaci způsobují např. **aldehydy** nebo **alkiny**, které mají

$^1J_{\text{HC}} \sim 175$ či 250 Hz = očekávaný krospektrum je často velmi málo intenzivní

$^2J_{\text{HC}} \sim 28$ či 50 Hz = neočekávaný, až středně intenzivní krospektrum

např.: ^1H - ^{13}C HMQC, $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ HMQC, ^1H - ^{13}C **me**-HSQC, ^1H - ^{13}C **ge**-HSQC

Obvykle měřeno s editací dle multiplicity (někdy zdůrazněno prefixem **me**)

= krospektrum skupin CH a CH₃ jsou pozitivní

= krospektrum CH₂ jsou negativní (i v případě chemicky neekvivalentních ^1H jader)

Prefix **ge** nebo **g** = sekvence s gradientovými pulsy = nižší citlivost, ale méně artefaktů

HSQC či HMQC lze měřit i mezi jinými jádry, např. ^1H - ^{15}N , ^{19}F - ^{29}Si , ^{19}F - ^{13}C , nutno nastavit J

Interakční konstanty ^1H - ^{13}C přes jednu vazbu

Korelace chemických posunů ^1H versus ^{13}C
interagujících přes jednu vazbu

$$^1J_{\text{HC}} = 110 - 320 \text{ Hz}$$

$\text{C}(\text{sp}^3)$ 110-160

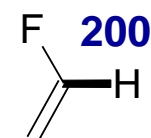
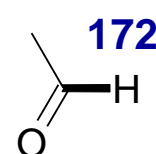
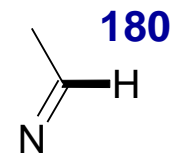
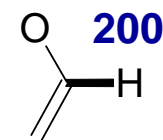
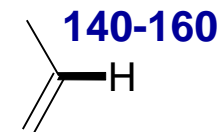
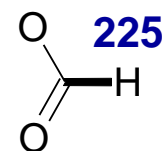
$\text{C}(\text{sp}^2)$ 140-220

$\text{C}(\text{sp})$ 250-320

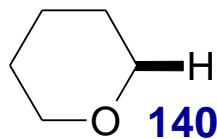
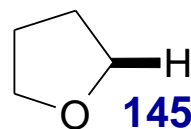
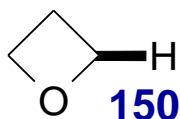
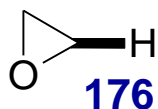
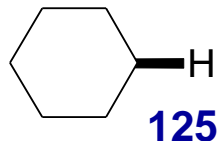
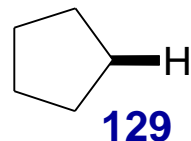
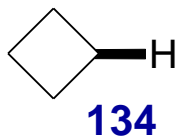
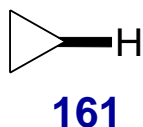
hybridizace sp



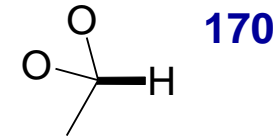
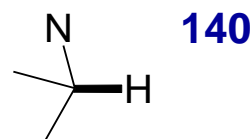
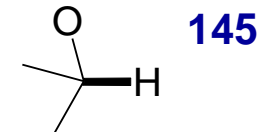
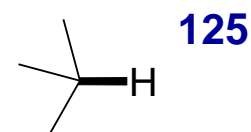
hybridizace sp^2



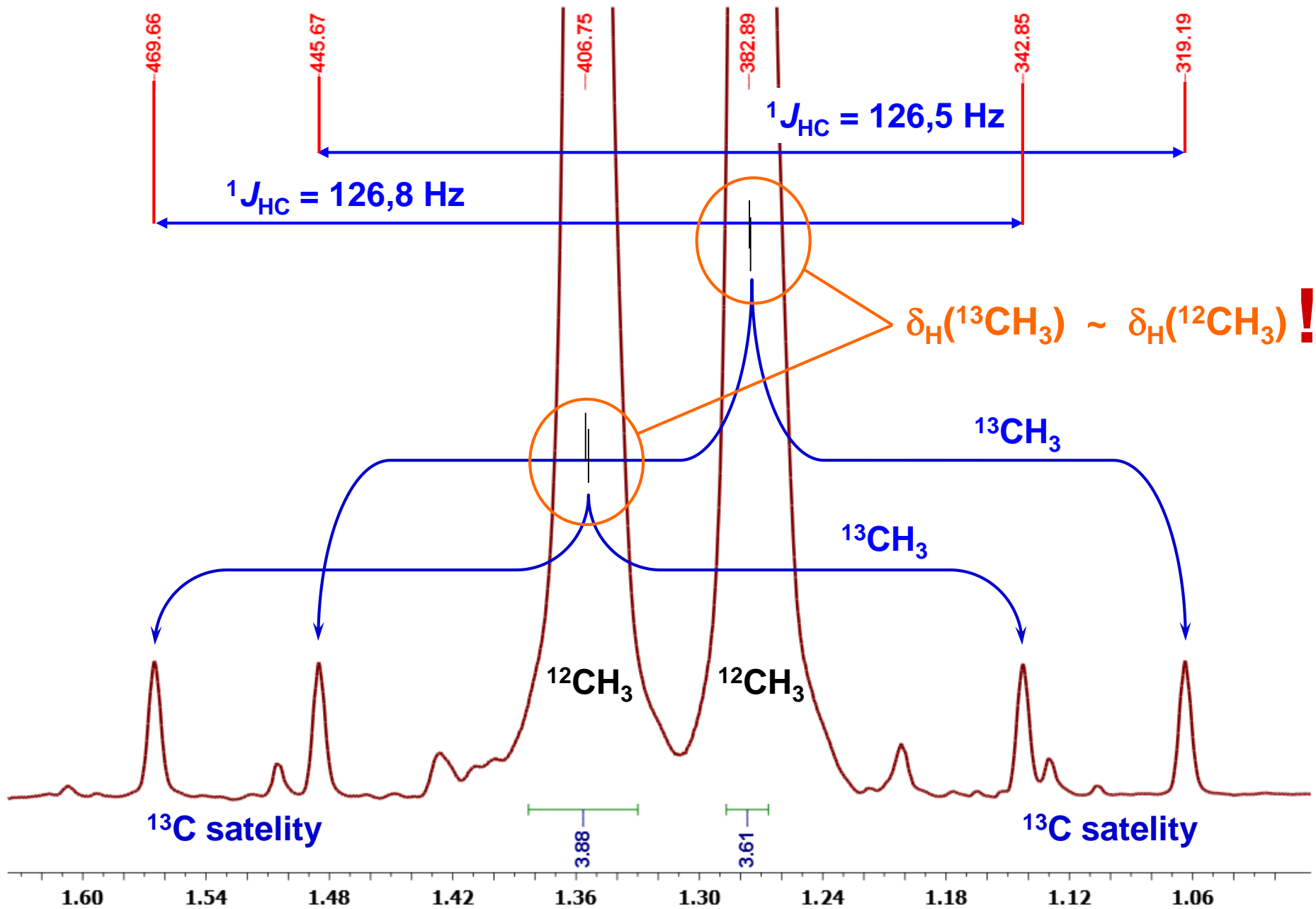
vliv velikosti cyklu



hybridizace sp^3

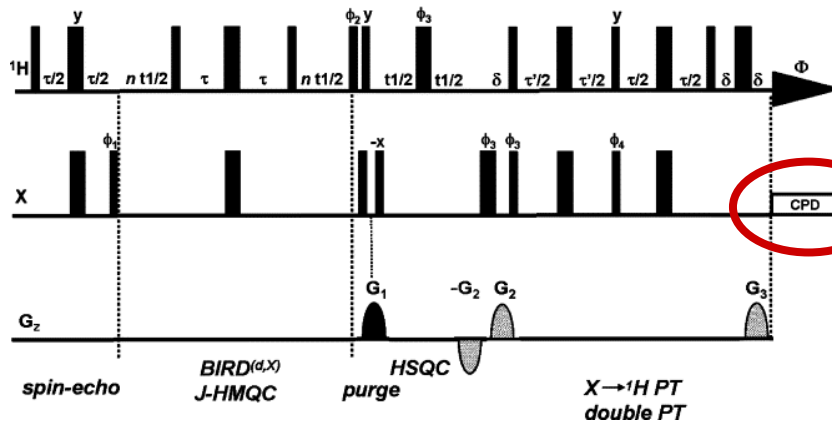
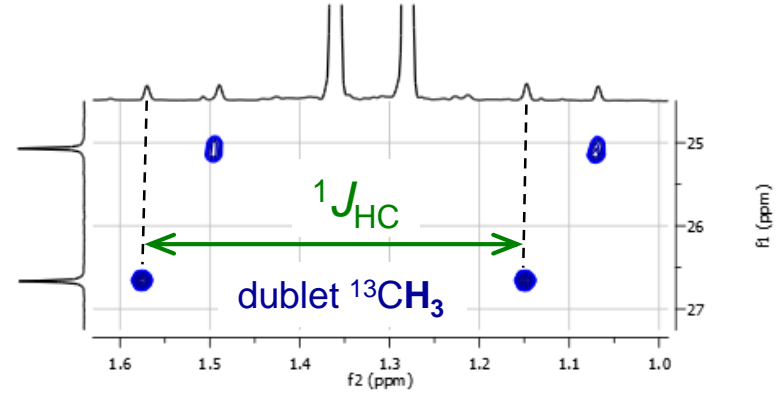


^{13}C NMR ... ^1H - ^{13}C versus ^1H - ^{12}C ... isotopový efekt



NMR ... ^1H - ^{13}C HSQC 2D NMR spektra (gHSQC, HMQC, ...)

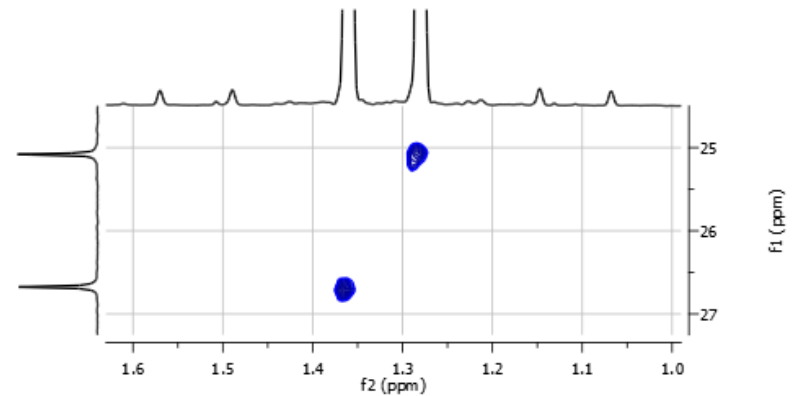
Při měření HSQC či HMQC ukazují krosníky interakci přes jednu vazbu. Je-li měřeno bez dekaplingu ^{13}C , pak je zřejmé, že pozorujeme signál (dublet) pouze těch ^1H , které jsou přímo vázány na ^{13}C . V běžném ^1H spektru pozorujeme tento dublet jako tzv. ^{13}C satelity. Jejich frekvenční rozdíl odpovídá velikosti interakční konstanty $^1J_{\text{HC}}$ (Hz).



bez dekaplingu ^{13}C

s dekaplingem ^{13}C

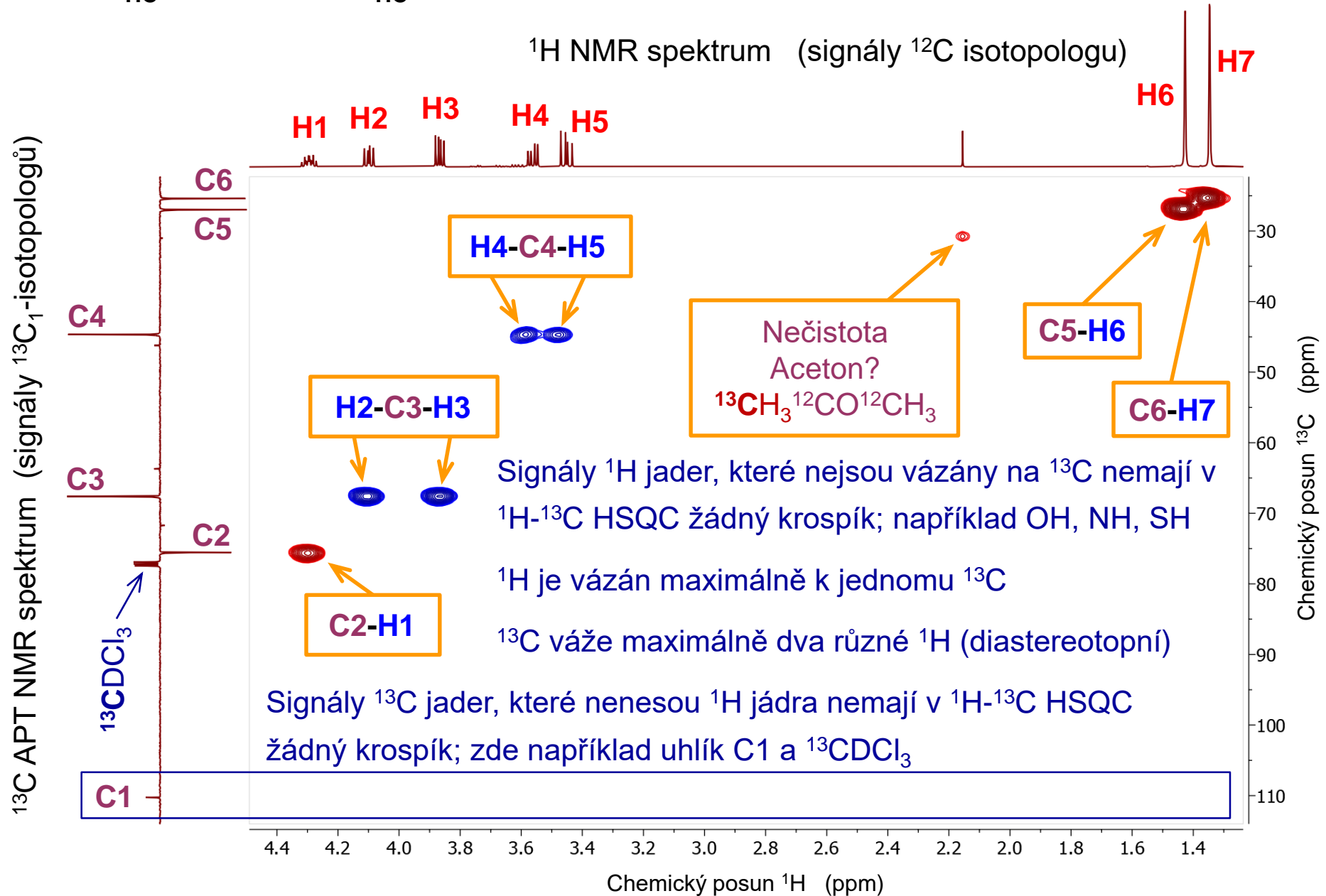
Obvykle se však HSQC měří s dekaplingem ^{13}C , čímž je multiplicita způsobená ^{13}C odstraněna a dublet přechází na singlet. Vzhledem k tomu, že chemický posun protonů ^1H - ^{12}C je velmi podobný protonům ^1H - ^{13}C dostáváme krosníky s přibližně stejnými chemickými posuny jako z běžného ^1H spektra.



^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrum

$$J_{\text{HC}} \sim 146 \text{ Hz} \sim {}^1J_{\text{HC}}$$

~ Krosníky jsou pozorovány mezi signálem ^{13}C a signály ^1H , která jsou na ^{13}C přímo vázány



Informace z ^1H - ^{13}C HSQC 2D NMR spektra látky $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$

C1

C1, 109.9 ppm

C2-H1

C2, 75.2 ppm

H1, 4.22 ppm

H2-C3-H3

C3, 67.3 ppm

H2, 4.03 ppm

H3, 3.79 ppm

H4-C4-H5

C4, 44.4 ppm

H4, 3.50 ppm

H5, 3.38 ppm

C5-H6

C5, 26.7 ppm

H6, 1.36 ppm

C6-H7

C6, 25.1 ppm

H7, 1.28 ppm