

---

# NMR Spektroskopie

Lekce 10:  
Predikce chemických posunů  
Nukleární Overhauserův efekt

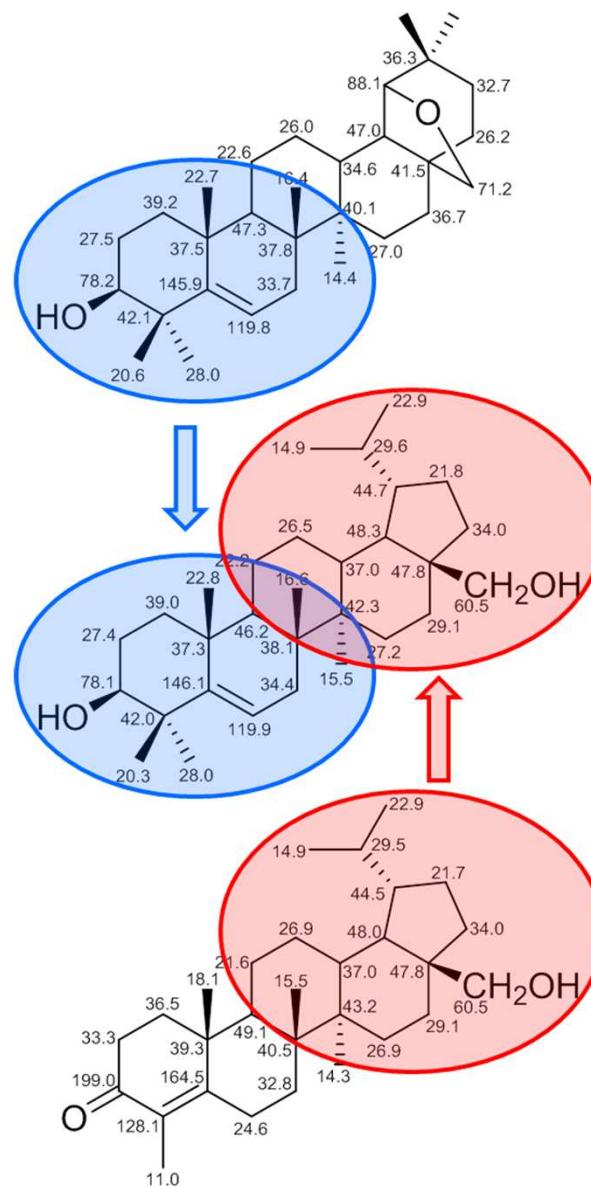


---

Martin Dračínský

## Predikce chemických posunů

### -Analogie



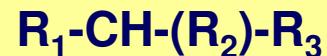
- Výpočet

# Shooleryho pravidla

- *Alifatické látky*



$$\delta = 1.25 + \text{R}_1 + \text{R}_2$$



$$\delta = 1.50 + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$$

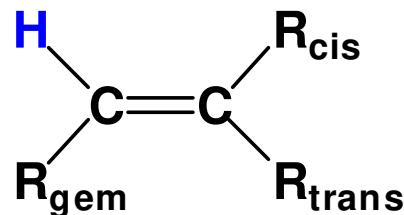
Substituent	$\delta$
Alkyl	0.0
-C=C-	0.8
-C≡C-	0.9
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.3
-CO-R	1.3
-OH	1.7
-O-R	1.5
-O-CO-R	2.7
-NH <sub>2</sub>	1.0
-Br	1.9
-Cl	2.0

- CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>:  $\delta = 1.25 + 1.9 + 1.9 = 5.05$  ppm  
experiment: 4.94 ppm

# Shooleryho pravidla

- *Olefiny*

$$\delta = 5.25 + R_{\text{gem}} + R_{\text{trans}} + R_{\text{cis}}$$



Substituent	$\delta_{\text{gem}}$	$\delta_{\text{cis}}$	$\delta_{\text{trans}}$
H-	0.0	0.0	0.0
Alkyl-	0.45	-0.22	-0.28
-OR	1.21	-0.60	-1.00
-COOH	0.80	0.98	0.32
-Ar	1.38	0.36	-0.07
-C=C-	1.24	0.02	-0.05
-OH	1.22	-1.07	-1.21
-Cl	1.08	-0.40	-1.02

Kyselina skořicová (*trans* Ph-CH<sup>a</sup>=CH<sup>b</sup>-COOH)

$$\delta H^a = 5.25 + 1.38 + 0 + 0.98 = 7.61$$

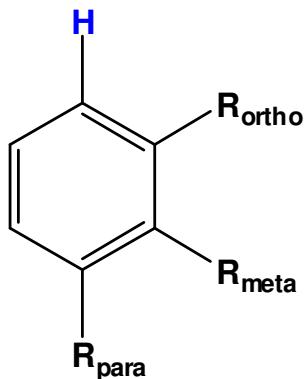
$$\delta H^b = 5.25 + 0.80 + 0 + 0.36 = 6.41$$

experiment: 7.82 a 6.47 ppm.

# Shooleryho pravidla

- Aromatické sloučeniny

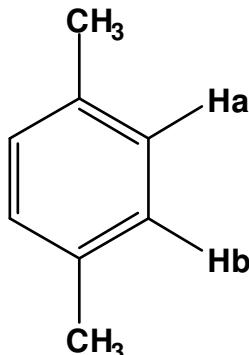
$$\delta = 7.27 + R_{\text{ortho}} + R_{\text{meta}} + R_{\text{para}}$$



Substituent	$\delta_{\text{ortho}}$	$\delta_{\text{meta}}$	$\delta_{\text{para}}$
-H	0.0	0.0	0.0
-CH <sub>3</sub>	-0.17	-0.09	-0.18
-NO <sub>2</sub>	0.95	0.17	0.33
-COOH	0.80	0.14	0.20
-OCH <sub>3</sub>	-0.43	-0.09	-0.37
-Cl	0.02	-0.06	-0.04
-F	-0.30	-0.02	-0.22
-NH <sub>2</sub>	-0.75	-0.24	-0.63
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.18	0.00	0.08
-SCH <sub>3</sub>	-0.03	0.00	0.00

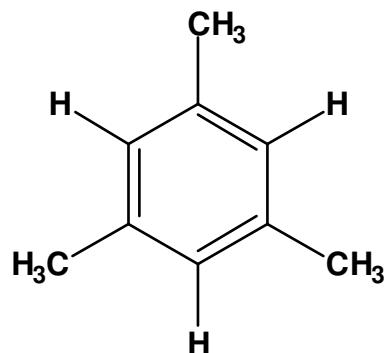
## Shooleryho pravidla

$$\delta H_a = 7.27 - 0.17 - 0.09 = 7.00 \text{ (6.97)}$$
$$\delta H_b = \delta H_a$$

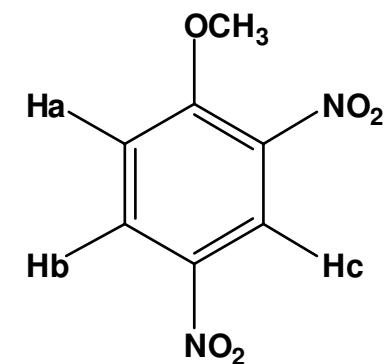
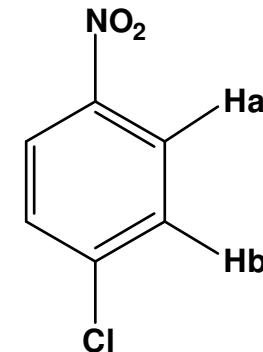


$$\delta H_a = 7.27 + 0.95 - 0.06 = 8.16 \text{ (8.17)}$$
$$\delta H_b = 7.27 + 0.02 + 0.17 = 7.46 \text{ (7.52)}$$

$$\delta H = 7.27 - 2 * 0.17 - 0.18 = 6.75 \text{ (6.78)}$$



$$\delta H_a = 7.27 - 0.43 + 2 * 0.17 = 7.18 \text{ (7.28)}$$
$$\delta H_b = 7.27 + 0.95 + 0.33 - 0.09 = 8.46 \text{ (8.47)}$$
$$\delta H_c = 7.27 + 2 * 0.95 - 0.09 = 9.08 \text{ (8.72)}$$



# <sup>13</sup>C - alkany

$$\delta_c = -2,3 + 9,1\alpha + 9,4\beta - 2,5\gamma + 0,3\delta + 0,1\epsilon + S + K$$

Grant, Paul

$\delta_c$  - hodnota chemického posunu pozorovaného uhlíku  
 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  - počet uhlíků  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  vzhledem k pozorovanému uhlíku

Hodnoty sterického korekčního faktoru S.

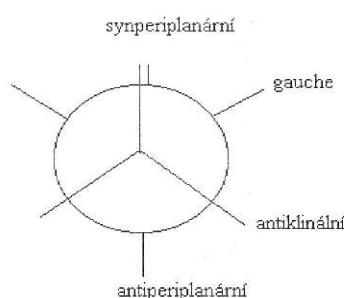
pozorovaný <sup>13</sup>C    počet nevodíkových substituentů na nejvíce rozvětveném  $\alpha$ -substituentu

	0	1	2	3
methan	0,0	0,0	0,0	0,0
primární	0,0	0,0	-1,1	-3,4
sckundární	0,0	0,0	-2,5	-7,5
terciární	0,0	-3,7	-9,5	-15
kvartérní	-1,5	-8,4	-15	-25

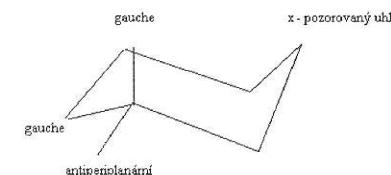
Konformační korekční faktor K pro  $\gamma$ -substituenty<sup>7</sup>.

konformace	K	dihedrální úhel - $\theta$
synperiplanární	-4,0	0°
synklinální (gauche)	-1,0	60°
antiklinální	0,0	120°
antiperiplanární	2,0	180°
volně otáčivá	0,0	-

a) obecně



b) u cyklohexanu



Tab. 35-2 Substituční efekty a výpočet chemických posunů uhlíků v alifatických sloučeninách.

$$\delta (\text{C}) = -2.3 + \sum a_i + S + \sum K_j$$

**Substituční efekt  $a_i$ :**

Substituent	$a_i$ v poloze:			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
-H	0	0	0	0
-CH <sub>3</sub> (*)	9.1	9.4	-2.5	0.3
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	22.1	9.3	-2.6	0.3
-C=C- (*)	19.5	6.9	-2.1	0.4
-C≡C-	4.4	5.6	-3.4	-0.6
-CH=O	29.9	-0.6	-2.7	0.0
-C(=O)-	22.5	3.0	-3.0	0.0
-COOH	20.1	2.0	-2.8	0.0
-CO-O-	22.6	2.0	-2.8	0.0
-COCl	33.1	2.3	-3.6	0.0
-CON<	22.0	2.6	-3.2	-0.4
-CSN<	33.1	7.7	-2.5	0.6
-C≡N	3.1	2.4	-3.3	-0.5
-C=NOH	11.7/16.1	0.6/4.3	-1.8/-1.5	0.0/0.0
<b>syn/anti</b>				
-O- (*)	49.0	10.1	-6.2	0.0
-O-CO-	56.5	6.5	-6.0	0.0
-O-NO	54.5	6.1	-6.5	-0.5
-N< (*)	28.3	11.3	-5.1	0.0
-N< (+) (*)	30.7	5.4	-7.2	-1.4
-NO <sub>2</sub>	61.6	3.1	-4.6	-1.0
-S- (*)	10.6	11.4	-3.6	-0.4
-S-CO-	17.0	6.5	-3.1	0.0
-SO- (*)	31.1	9.0	-3.5	0.0
-SO <sub>2</sub> Cl	54.5	3.4	-3.0	0.0
-SCN	23.0	9.7	-3.0	0.0
-F	70.1	7.8	-6.8	0.0
-Cl	31.0	10.0	-5.1	-0.5
-Br	18.9	11.0	-3.8	-0.7
-I	-7.2	10.9	-1.5	-0.9

**Sterický korekční faktor S:**

Typ pozorovaného uhlíku	Počet substituentů na nejrozvětvenějším uhlíku			
	1	2	3	4
primární	0.0	0.0	-1.1	-3.4
sekundární	0.0	0.0	-2.5	-7.5
terciární	0.0	-3.7	-9.5	-15.0
kvarterní	-1.5	-8.4	-15.0	-25.0

**Konformační korekční člen K:**

Konformace $\gamma$ -substituentu	K
synperiplanární	-4.0
synklinální	-1.0
antiklinální	0.0
antiperiplanární	2.0
nefixovaná	0.0

(\*) Substituenty vyžadující použít sterický korekční faktor

## **<sup>13</sup>C - alkeny**

Tab. 35-3 Výpočet chemických posunů v alkenech.

$$C(\gamma) - C(\beta) - C(\alpha) - C(1) = C(2) - C(\alpha') - C(\beta') - C(\gamma')$$

$$\delta(C1) = 123.3 + 10.6n_{\alpha} + 7.2n_{\beta} - 1.5n_{\gamma} - 7.9n_{\alpha'} - 1.8n_{\beta'} + \\ + 1.5n_{\gamma'} + \Sigma S$$

n = počet uhlíkových atomů v α-, β- a γ-poloze

S = sterický korekční člen, který má hodnotu:

S = 0 pro E-konfiguraci C(α) a C(α') ( $\alpha,\alpha'$ -trans)

S = -1.1 pro Z-konfiguraci C(α) a C(α') ( $\alpha,\alpha'$ -cis)

S = -4.8 pro 2 alkyly na C(1) ( $\alpha,\alpha$ )

S = +2.5 pro 2 alkyly na C(2) ( $\alpha',\alpha'$ )

S = +2.3 pro 2 nebo 3 alkyly na C(β)

Jako příklad můžeme uvést výpočet posunů v 2-methylbut-1-enu:

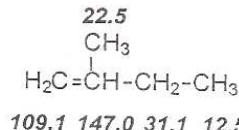
C-1:  $n_{\alpha'} = 2, n_{\beta'} = 1, S = +2.5$

$$\delta(C-1) = 123.3 - (7.9 \times 2) - (1.8 \times 1) + 2.5 = 108.2$$

C-2:  $n_{\alpha} = 2, n_{\beta} = 1, S = -4.8$

$$\delta(C-2) = 123.3 + (10.6 \times 2) + (7.2 \times 1) - 4.8 = 146.9$$

Vypočtené posuny jsou v dobré shodě s experimentálními:



ab. 35-4 Substituční efekty a výpočet chemických posunů olefinických uhlíků v substituovaných alkenech.

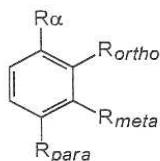
$$R - C(1)H = C(2)H_2$$

$$\delta = 123.3 + \sum a_i$$

Substituent	a <sub>(1)</sub>	a <sub>(2)</sub>	Substituent	a <sub>(1)</sub>	a <sub>(2)</sub>
-H	0	0	-OCH <sub>3</sub>	29.4	-38.9
-CH <sub>3</sub>	10.6	-7.9	-OCOCH <sub>3</sub>	18.4	-26.7
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	15.5	-9.7	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12.5	-11.0
-F	24.9	-34.3	-CH=CH <sub>2</sub>	13.6	-7.0
-Cl	2.6	-6.1	-COOH	4.2	8.9
-Br	-7.9	-1.4	-NO <sub>2</sub>	22.3	-0.9
-I	-38.1	7.0			

Tab. 35-5 Substituční efekty a výpočet chemických posunů aromatických uhlíků.

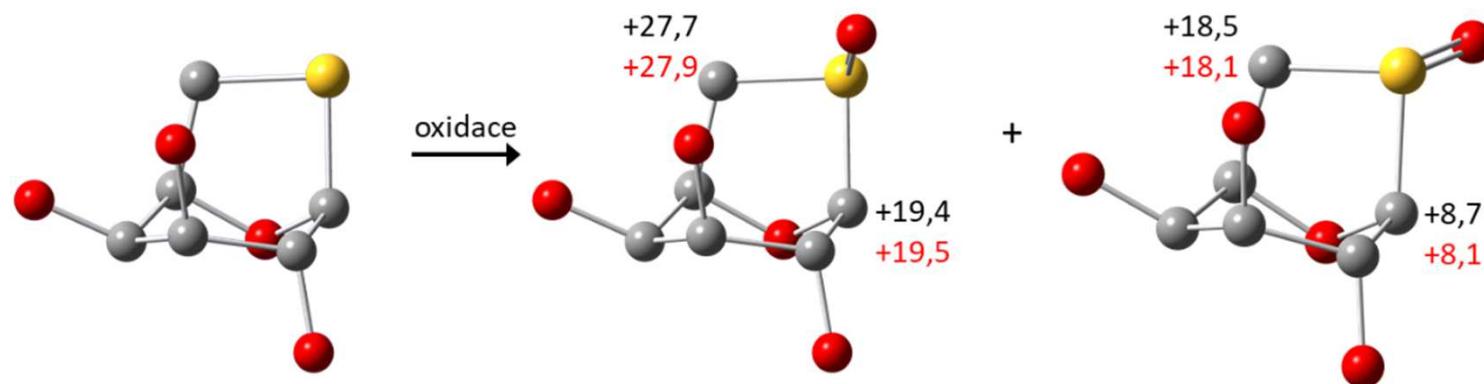
## <sup>13</sup>C - areny



$$\delta (\text{C}) = 128.5 + \sum a_i$$

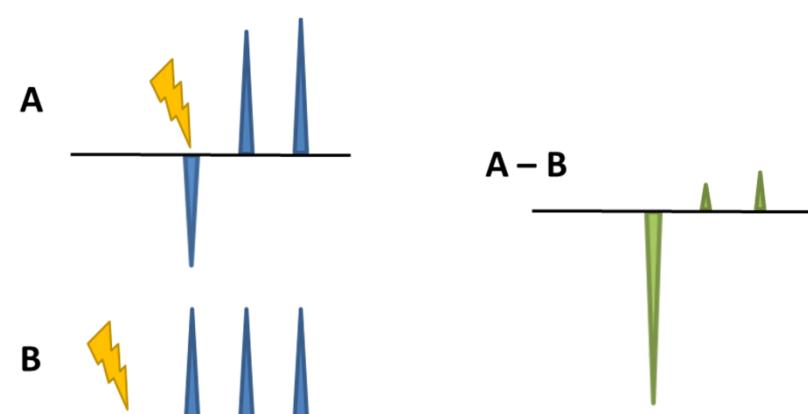
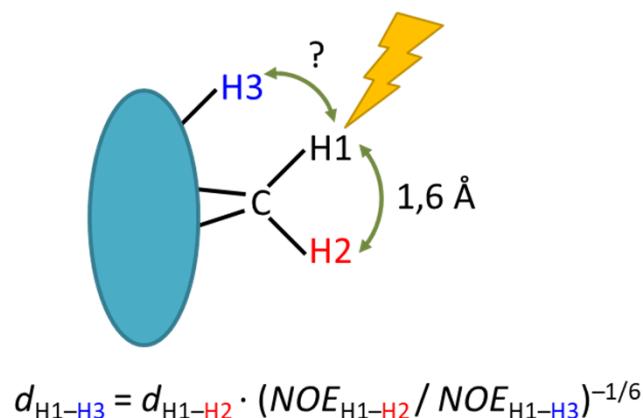
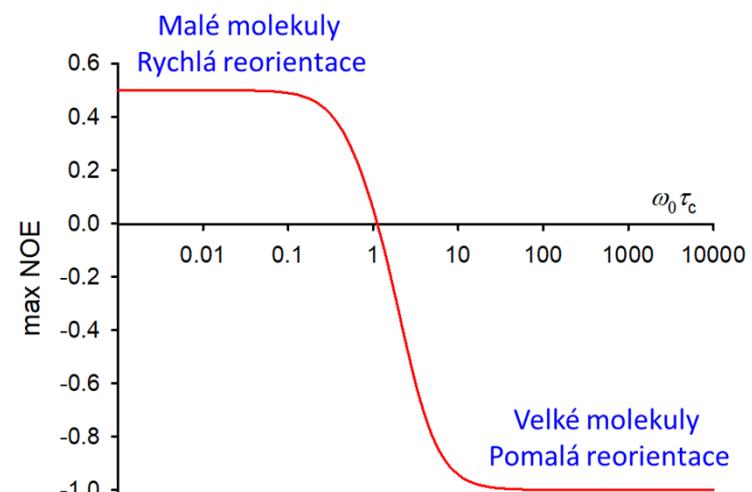
Substituent R	<i>a<sub>i</sub></i> v poloze:			
	<i>α-</i>	<i>ortho-</i>	<i>meta-</i>	<i>para-</i>
-H	0	0	0	0
-CH <sub>3</sub>	9.3	0.6	0.0	-3.1
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	13.0	-1.1	0.5	-1.0
-CH <sub>2</sub> OH	13.0	-1.4	0.0	-1.2
-CH <sub>2</sub> Cl	9.1	0.0	0.2	-0.2
-CH=CH <sub>2</sub>	7.6	-1.8	-1.8	-3.5
-C≡CH	-6.1	3.8	0.4	-0.2
-C≡N	-16.0	3.5	0.7	4.3
-CH=O	9.0	1.2	1.2	6.0
-COCH <sub>3</sub>	9.3	0.2	0.2	4.2
-COOH	2.4	1.6	-0.1	4.8
-COOCH <sub>3</sub>	2.1	1.2	0.0	4.4
-CONH <sub>2</sub>	5.4	-0.3	-0.9	5.0
-COCl	4.6	2.9	0.6	7.0
-OH	26.9	-12.7	1.4	-7.3
-OCH <sub>3</sub>	30.2	-14.7	0.9	-8.1
-OCOCH <sub>3</sub>	23.0	-6.4	1.3	-2.3
-NH <sub>2</sub>	19.2	-12.4	1.3	-9.5
-NHCOCH <sub>3</sub>	11.1	-9.9	0.2	-5.6
-NO <sub>2</sub>	19.6	-5.3	0.8	6.0
-SH	2.2	0.7	0.4	-3.1
-SCH <sub>3</sub>	9.9	-2.0	0.1	-3.7
-SO <sub>2</sub> Cl	15.6	-1.7	1.2	6.8
-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	13.4	4.4	-1.1	-1.1
-F	35.1	-14.3	0.9	-4.4
-Cl	6.4	0.2	1.0	-2.0
-Br	-5.4	3.3	2.2	-1.0
-I	-32.3	9.9	2.6	-0.4

# Kvantově chemické výpočty

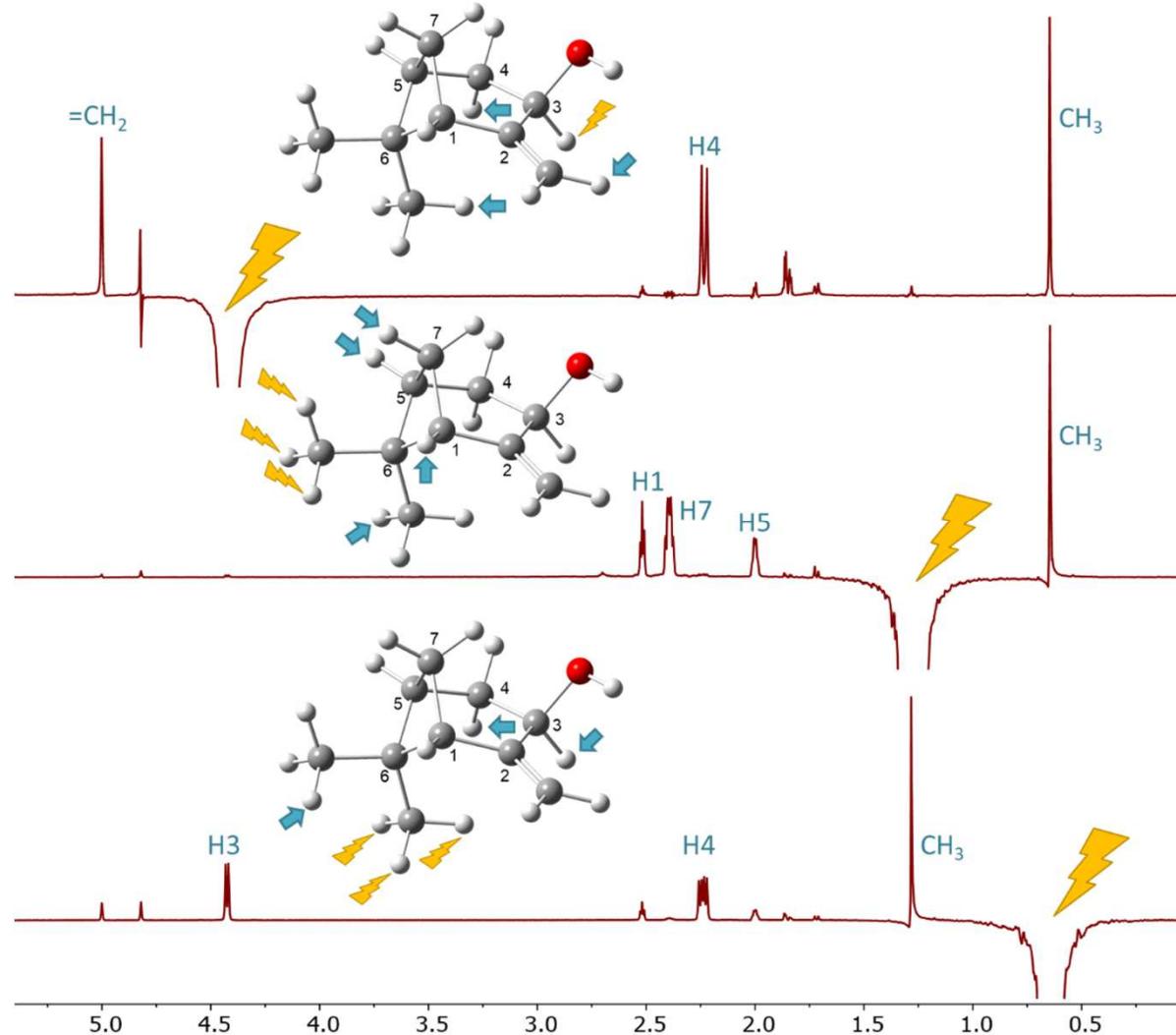


# Nukleární Overhauserův efekt

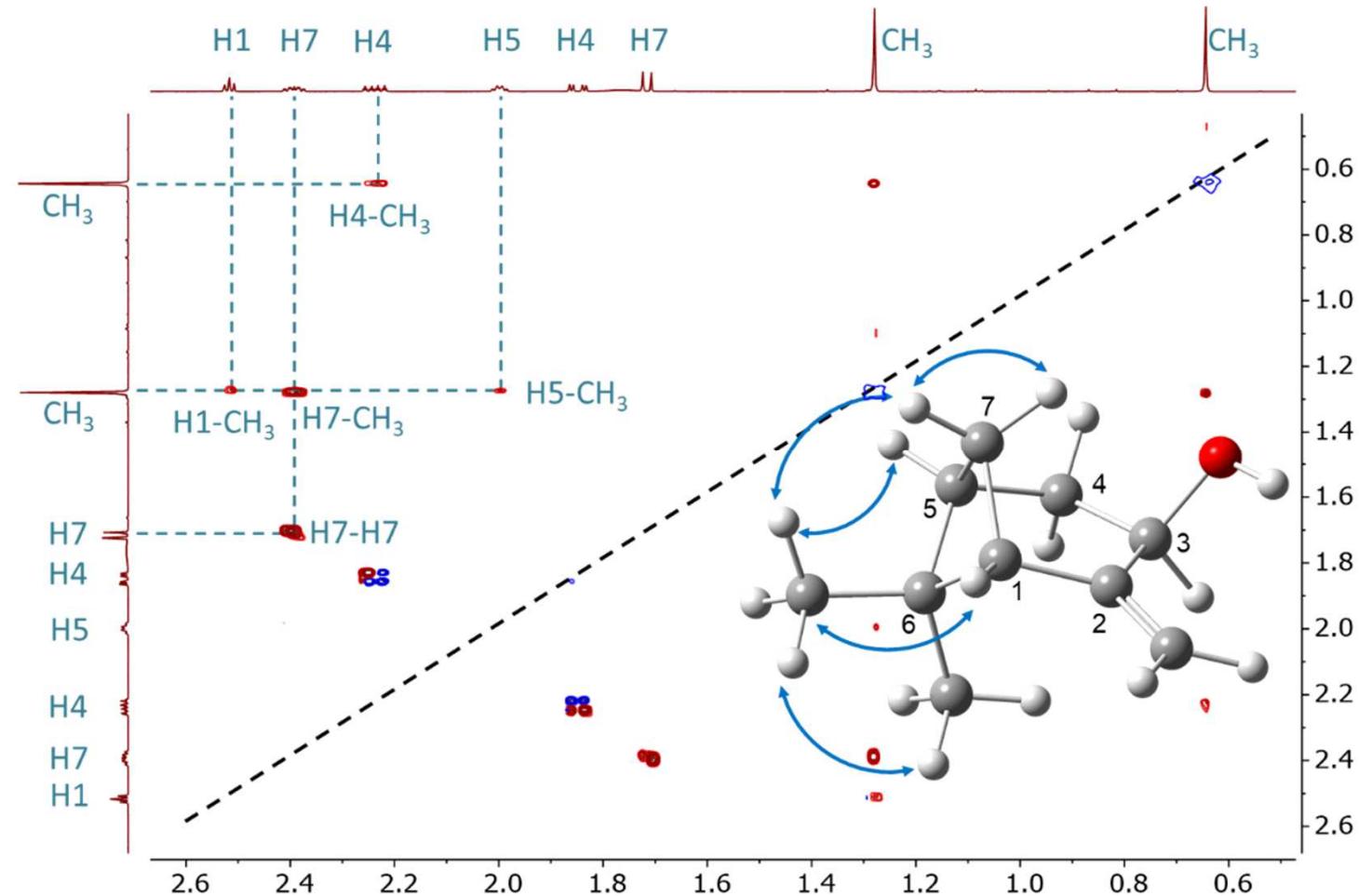
- rychlosť reorientace molekul, korelačný čas  $t_c$ .
- $w * t_c \ll 1$  – dominantný je  $W_2$  (nejúčinnější při rychlosti reorientace  $2w_0$ ), NOE pozitívny
- $w * t_c \gg 1$  - dominantný je  $W_0$  (nejúčinnější při rychlosti reorientace odpovídající rozdílu rezonančních frekvencí - kHz), NOE negativní
- $w * t_c \approx 1$  - NOE blízký nule!!

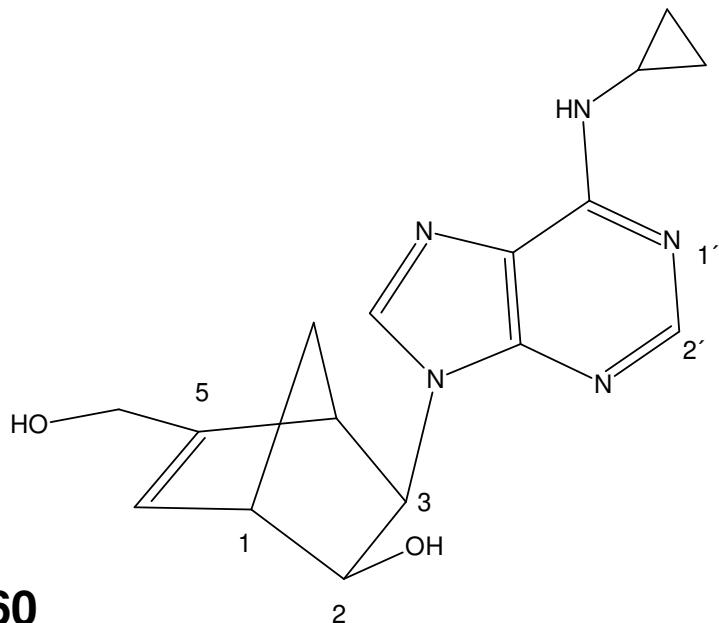


# Nukleární Overhauserův efekt



# Nukleární Overhauserův efekt





**H960**

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO, 125.70 MHz): 6.73 ( $\text{CH}_2$  of cyclopropane); 24.15 (CH of cyclopropane); 44.20 (C-7); 46.80 (C-4); 49.32 (C-1); 55.77 (C-3); 58.99 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 69.92 (C-2); 118.76 (C-5'); 127.90 (C-6); 139.85 (C-8'); 150.11 (C-4'); 152.20 (C-2'); 153.91 (C-5); 155.61 (C-6').

$^1\text{H}$  NMR (DMSO, 499.84 MHz): 0.59 m, 2 H and 0.71 m, 2 H ( $\text{CH}_2$  of cyclopropane); 1.72 dp, 1 H,  $J_{gem} = 9.2$ ,  $J(7\text{a},1) = J(7\text{a},2) = J(7\text{a},3) = J(7\text{a},4) = 1.6$  (H-7a); 2.29 dm, 1 H,  $J_{gem} = 9.2$  (H-7b); 2.72 m, 1 H (H-1); 2.93 m, 1 H (H-4); 3.04 bs, 1 H (CH of cyclopropane); 3.94 m, 1 H (H-2); 4.02 ddd, 1 H,  $J_{gem} = 14.9$ ,  $J(\text{CH}_2\text{OH}) = 5.0$ ,  $J(\text{CH}_2,6) = 1.4$  ( $\text{CH}_2\text{Oa}$ ); 4.09 ddd, 1 H,  $J_{gem} = 15.0$ ,  $J(\text{CH}_2\text{OH}) = 5.6$ ,  $J(\text{CH}_2,6) = 1.7$  ( $\text{CH}_2\text{Ob}$ ); 4.46 dd, 1 H,  $J(3,2) = 6.2$ ,  $J(3,7\text{a}) = 1.6$  (H-3); 4.87 t, 1 H,  $J(\text{OH},\text{CH}_2) = 5.5$  ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 5.03 d, 1 H,  $J(\text{OH},2) = 4.6$  (2-OH); 5.86 m, 1 H (H-6); 7.78 bs, 1 H (NH); 8.07 s, 1 H (H-8'); 8.20 bs, 1 H (H-2').