

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

Tutorial sobre [NMR Spectroscopy – Data Organic Chemistry](#)

https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/nmr/?index=nmr_index%2F1H_shift

Francisco Juliá Hernández

NMR Spectroscopy – Data Organic Chemistry es un recurso electrónico muy completo sobre resonancia magnética nuclear (RMN) de compuestos orgánicos y organometálicos. La página web está alojada en la página de recursos de la división de Química Orgánica de la Sociedad Americana de Química (Division of Organic Chemistry – ACS). Este recurso presenta una gran cantidad de información, desde explicaciones teóricas sobre RMN, asignación de señales espectroscópicas a distintos niveles de dificultad hasta tablas resúmenes con los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de una gran cantidad de grupos funcionales. Es, por tanto, un recurso electrónico muy versátil, que puede ser útil desde cursos introductorios de RMN hasta tareas de investigación.

La página web presenta un interfaz bastante intuitivo, incluyendo una lista de recursos de tipo índice en la parte izquierda de la pantalla. En la parte derecha de la pantalla se muestran los contenidos alojados en cada uno de los epígrafes. En la parte del índice, se muestra un desplegable donde se pueden seleccionar los principales contenidos de la página. Los epígrafes principales son: introducción ([Info](#)), galería de RMN ([NMR Spectra Gallery](#)), datos de desplazamientos químicos ([Chemical Shift Data](#)) y datos de constantes de acoplamiento ([Coupling Constant Data](#)).

REICH COLLECTION **NMR Spectroscopy**

Info Desplegable

Search term

General

Content

- [NMR Bibliography](#)

Proton NMR (HMR)

- [5.00 - NMR experiment, PDF](#)
- [5.01 - Integration](#)
- [5.02 - Chemical Shifts \(δ\)](#)
 - [Calculation](#)
 - [Shift effects](#)
 - [Anisotropy, Aromatic, ASIS](#)
 - [OH, NH, SH, SeH, TeH, FH](#)
- [5.03 - Coupling \(J\), PDF](#)
- [5.04 - Geminal J](#)
- [5.05 - Vicinal J](#)
 - [Karplus Equation](#)
 - [Ring stereochem: 6, 5, 4, 3](#)
 - [Acyclic stereochem](#)
 - [Allylic](#)
 - [Olefin stereochem](#)
- [5.06 - Long-range J](#)
 - [W-coupling](#)
 - [Allylic, Benzylic](#)
 - [Arom meta/para](#)
 - [Homoallylic](#)
 - [Alkynes, Allenes](#)
- [5.07 - Spin nomenclature, PDF](#)
- [5.08 - NMR symmetry](#)
- [5.09 - Second order](#)
- [5.10 - AX and AB](#)

Outline

- A. Introduction - the electromagnetic spectrum
- B. Basic ^1H NMR
 1. Chemical Shift
 2. Integration
 3. J -coupling - first order multiplets
- C. Combining NMR with other spectroscopic methods to solve structure problems - IR, UV, MS.
- D. Carbon-13 NMR
 1. Basic multinuclear NMR - sensitivity, spins, natural abundance
 2. Spectral simplification - decoupling
 3. Attached proton test - APT, DEPT, etc.
 4. The pulsed NMR experiment: FT, FID, simple pulse sequences.
 5. C-13 chemical shifts
 - a) Substituent effects - parameters, chemical shift calculations
 - b) γ -Effect - stereochemical assignment
 - c) Individual functional groups - rings, sp, sp², sp³ carbons
- E. Proton-Proton J -Coupling
 1. Dipolar and scalar coupling
 2. Nomenclature for coupled spin systems - magnetic equivalence
 3. Coupled two-spin systems: AX and AB patterns
 4. Analyzable three spin systems: AX₂, AB₂, AMX, ABX systems. Second order effects and "virtual coupling"
 5. More complicated patterns: ABXY, ABX₂, AA'BB', ABC
 6. Interpretation of J -coupling constants
 - a) Two bond (gem) coupling, MO theory of coupling
 - b) Three bond (vicinal) coupling - Karplus curves
 - c) Long range coupling (W-coupling)
- F. Proton Chemical Shifts
 1. Electronegativity
 2. Steric compression

– Introducción (info)

En este apartado, se muestra una gran cantidad de información teórica de RMN desde conceptos básicos como la determinación de constantes de acoplamiento o variación de desplazamientos químicos, hasta conceptos de nivel muy avanzado como experimentos dinámicos de RMN. Todas las explicaciones vienen acompañadas de ejemplos reales que ilustran muy bien los conceptos tratados. Es destacable la presencia de una gran cantidad de set de problemas resueltos de distintos niveles, que facilita el estudio de estos conceptos por parte de los estudiantes. Además, hay una lista muy extensa de bibliografía clasificada por cada uno de los epígrafes tratados en este apartado introductorio. En la siguiente figura se muestra, como ejemplo, la descripción de sistemas AX y AB:

5-HMR-10 AX and AB Spectra

The simplest molecules that show J coupling contain two spin $1/2$ nuclei separated by 1, 2, 3 (occasionally 4 and 5) bonds from each other. If the chemical shift between the protons is large compared to the coupling between them ($\nu_{AX} \gg J_{AX}$), we label them as H_A and H_X . If the chemical shift is comparable to the coupling between the protons ($\nu_{AB} < 5 J_{AX}$), we have an **AB** system. [see NMR Gallery AB Spin system](#)

5-HMR-10.1 Examples of AX and AB Spin Systems

Some molecules that give **AB/AX** patterns are shown below (spectra are all at 300 MHz):

- Disubstituted alkenes

CCOC(=O)C=C [Click for full spectrum](#)

N#CC=C [Click for full spectrum](#)

- 1,2,3,4- and 1,2,3,5-tetrasubstituted benzenes; polysubstituted furans, thiophenes, pyridines, and other aromatic systems.

CC(=O)c1cc(OC)c(OC)c1 [Click for full spectrum](#)

- Benzyl, methoxymethyl (MOM), benzyloxy-methyl (BOM) and related protecting groups in chiral molecules, and other isolated diastereotopic CH_2 groups.

300 MHz 1H NMR Spectrum $CDCl_3$ [Click for full spectrum](#)

CC1(C)N(C1)c2ccccc2 [Click for full spectrum](#)

Exercise: Assign the protons in this partial 1H NMR spectrum.

– Galería de datos de RMN (NMR Spectra Gallery)

El segundo apartado en el desplegable se encuentra la sección de datos de RMN. En este epígrafe se muestra una gran colección de datos de RMN de moléculas reales (> 500), tanto de protón, carbono o incluso de otros núcleos. Los espectros de RMN se pueden organizar por grupos funcionales (> 50), fórmula molecular, tipos de compuestos aromáticos, tipos de sistemas de spin (AB, AX, AX_2 ...), tipo de experimentos (RMN 1H , COSY, NOE...), tipo de núcleo y finalmente por nivel de

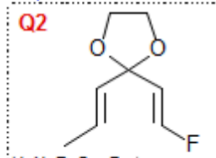
dificultad. Este último epígrafe es especialmente interesante para los estudiantes, ya que existen 4 niveles de dificultad (trivial, simple, intermedio y avanzado).

De manera destacable, la mayoría de los espectros llevan asociados boletines de problemas resueltos de distintos niveles. La dificultad de los problemas está clasificada de Q0 a Q3 en nivel creciente. El nivel de dificultad de los ejercicios se puede ver claramente en un icono junto a la estructura de la molécula.

KEY: There is an Exercise or exam question with answer included

- Q0:** Undergraduate level NMR questions
- Q1:** Simple ^1H , ^{13}C , IR questions
- Q2:** Complicated proton spectra, 2nd order, magnitude of J , J_{CH}
- Q3:** Relaxation, multinuclear, DNMR, NOE, 2D

Q2



An NMR-active nucleus other than C, H plays a role in the spectrum

This item listed in more than one category (for webmaster bookkeeping)

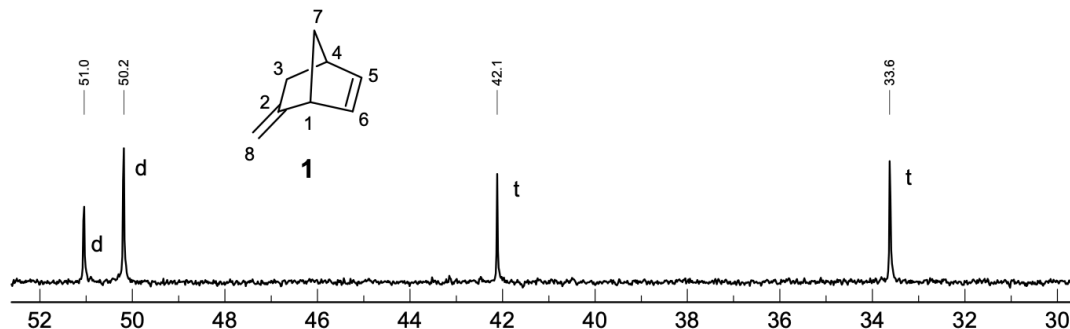
Nucleus observed, techniques illustrated
If no nucleus specified, then proton only

H, N, P, Se, F, etc
C DEPT, ASIS, D₂O, IR
COSY, NOE, DNMR, T1
JCH, JHF, JHP, etc

En la siguiente figura, se muestra un ejemplo de un ejercicio de nivel Q1.

Problem R-03E. Below are given the aliphatic carbons of ^{13}C NMR spectra of 2-methylenebicyclo[2.2.1]heptene, and the ^{13}C NMR spectrum of a mixture of stereoisomeric 2-ethylidenebicyclo[2.2.1]heptenes (complete spectra are shown on the following page). Your task is to assign some of the resonances and determine which isomer is which in the mixture of isomers. (Source: Aldrich Spectra Viewer).

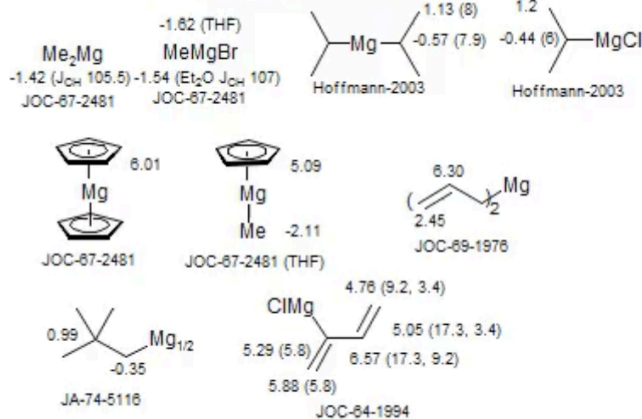
(a) Assign the aliphatic signals of **1** by writing the δ values next to the appropriate carbons



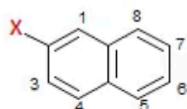
– Datos de desplazamiento químico (Chemical Shift Data)

En este apartado se muestra una gran lista de desplazamientos químicos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P y ^{77}Se de una gran cantidad de compuestos orgánicos y organometálicos. Cada uno de estos epígrafes está organizado por grupos funcionales, mostrándose los desplazamientos químicos de forma clara e intuitiva como etiquetas en las correspondientes estructuras moleculares:

Magnesium Grignard Reagents



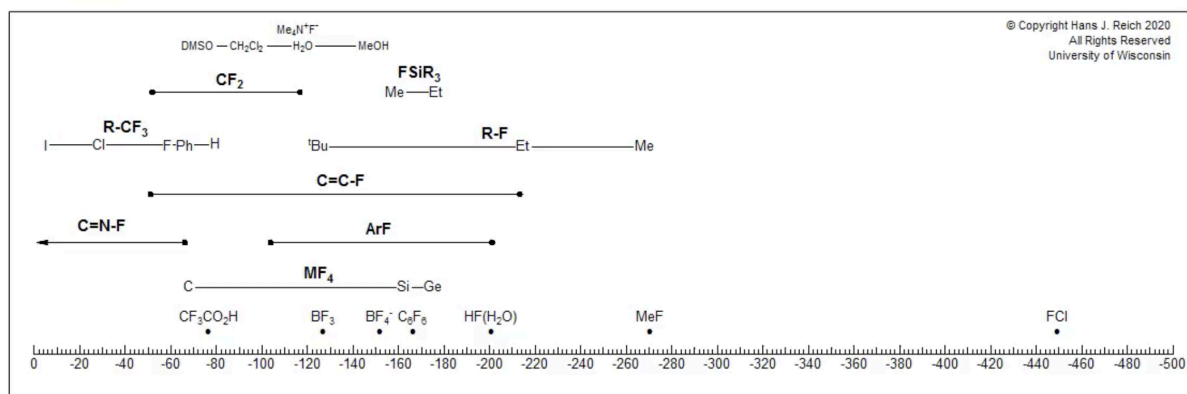
También pueden organizarse en tablas para compuestos muy similares:



X	H-1	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
N(Me) ₂	6.769	6.991	7.543	7.545	7.086	7.237	7.508
NH ₂	6.792	6.756	7.509	7.545	7.091	7.231	7.437
OMe	6.972	7.035	7.603	7.635	7.213	7.315	7.595
OH	6.980	6.966	7.616	7.630	7.206	7.301	7.533
Br	7.902	7.456	7.584	7.594	7.373	7.388	7.681

Quizás, la parte más interesante de este apartado sean las tablas de desplazamientos (shift tables), que muestran rangos de desplazamientos químicos para distintos tipos de núcleos:

-Fluorine Shifts Overview



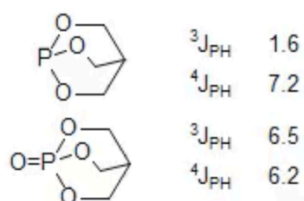
– Datos de constantes de acoplamiento (Coupling Constant Data)

De la misma forma que con los desplazamientos químicos, se ofrecen datos experimentales de constantes de acoplamiento C–C, F–B, F–C, F–F, F–P, F–H, F–Si, H–H, H–P y P–P, organizados por grupos funcionales.

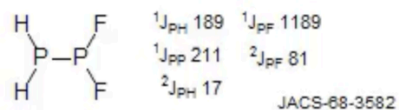
P-31 Couplings:

$P(CH_n)_m$	$^2J_{PH}$	0.5-20 Hz
$Z=P(CH_n)_m$	$^2J_{PH}$	0.5-20
$P(ZCH_n)_m$	$^3J_{PH}$	0.5-20
$Z=P(ZCH_n)_m$	$^2J_{PH}$	0.5-20
$P(H)_n$	$^1J_{PH}$	150-200
$Z=P(H)_n$	$^1J_{PH}$	200-700
$P(F)_n$	$^1J_{PF}$	400-1200
PP	$^1J_{PP}$	180-500
PB	$^1J_{PB}$	13-174
P-N-P	$^2J_{PP}$	14-20
P-O-P	$^2J_{PP}$	12-25
P-S-P	$^2J_{PP}$	15-20

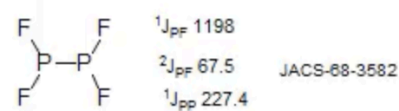
PMe_3	$^2J_{PH}$	2.7 Hz
$P(OMe)_3$	$^3J_{PH}$	10.7 Hz



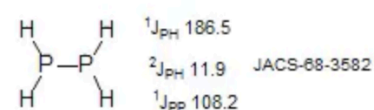
$^3J_{PH}$	1.6
$^4J_{PH}$	7.2
$^3J_{PH}$	6.5
$^4J_{PH}$	6.2



$^1J_{PH}$	189	$^1J_{PF}$	1189
$^1J_{PP}$	211	$^2J_{PF}$	81
$^2J_{PH}$	17		JACS-68-3582



$^1J_{PF}$	1198
$^2J_{PF}$	67.5
$^1J_{PP}$	227.4



$^1J_{PH}$	186.5
$^2J_{PH}$	11.9
$^1J_{PP}$	108.2

Al igual que con los desplazamientos químicos, las referencias bibliográficas pertenecientes a los datos de constantes de acoplamiento se muestran en todas las figuras.