

Е.В. ГОЛОВИН

Применение спектроскопии ЯМР в органической химии

Учебно-методическое пособие

Самара
Самарский государственный технический университет
2014



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Е.В. ГОЛОВИН

Применение спектроскопии ЯМР в органической химии

Учебно-методическое пособие

Самара
Самарский государственный технический университет
2014

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

Головин Е.В.

Применение спектроскопии ЯМР в органической химии: учебно-методическое пособие./ *Е.В. Головин.* – Самара, Самар. гос. техн. ун-т. 2014. – 19с.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 04.05.01 (020201.65) «Фундаментальная и прикладная химия» и по направлению магистратуры 04.04.01 (020100.68) «Химия».

Р е ц е н з е н т: д-р хим. наук *Н.В. Макарова*

© Е.В. Головин, 2014
© Самарский государственный
технический университет, 2014

РАСШИФРОВКА СПЕКТРОВ ЯМР

Под термином «расшифровка спектра» обычно понимают различные процедуры, связанные с обработкой экспериментального спектра (выделение сигналов, определение значений спектральных параметров, отнесение сигналов к определенным ядрам и т. д.) и интерпретацией спектра (установление структуры исследуемого вещества. Далее будут рассмотрены методы расшифровки спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , представляющие наибольший интерес для химика-органика. Для того чтобы полнее охватить комплекс методов расшифровки, будет изложен анализ спектров ЯМР ^1H с использованием стационарного ЯМР, а анализ спектров ЯМР ^{13}C — с использованием импульсной Фурье-спектроскопии.

Подробный пример расшифровки спектра ЯМР ^1H

Рассмотрим процедуру расшифровки спектра, приведенного на рис.

1.

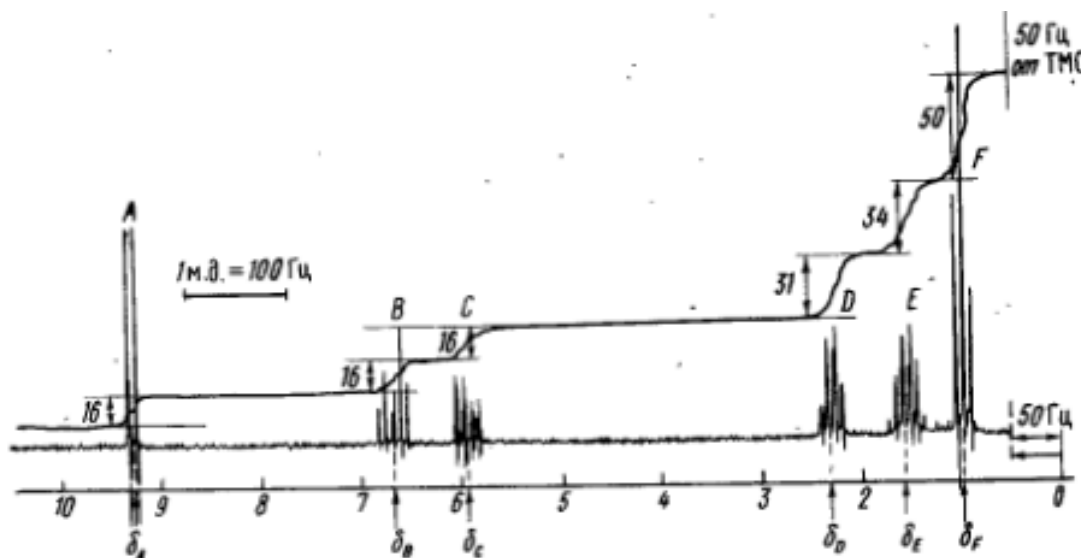


Рис. 1

В спектре обнаруживаются шесть групп сигналов. Три сигнала в слабых полях имеют интенсивности, равные 0,094 (табл. 1).

Таблица 1.

Мультиплет	Интерпретация	Константы, Гц
------------	---------------	---------------

	(наиболее вероятная)	
A	дублет	7
B	дублет триплетов	15 (дублет), 7 (триплет)
C	дублет дублетов	15 (дублет), 7 (дублет)
D	квартет	7
E	секстет	7
F	триплет	7

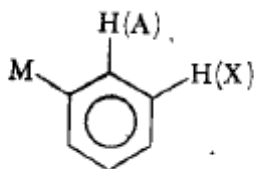
Строго говоря, на основании одного спектра нельзя оценить ни случайных, ни систематических ошибок этих измерений. Предположим, однако, что случайная ошибка интегрирования составляет 1% (или 0,01). Для спектра, приведенного на рис. 1, эта оценка, судя по величине отношения сигнал/шум, весьма реалистична. При такой погрешности совпадение интегральных интенсивностей трех сигналов *A*, *B* и *C* кажется не случайным. Поэтому можно выдвинуть гипотезу, что эти сигналы соответствуют одинаковым количествам протонов. Придерживаясь эвристического правила — искать простейшую гипотезу — дополним высказанное выше предположение условием $n_A=n_B=n_C=1$. Таким образом, вся слабopольная часть спектра обусловлена каким-то одним соединением. Конечно, привлечение простейшей интерпретации не означает, что не может произойти ошибки; однако, пользуясь избыточностью спектра, можно ожидать, что принятая гипотеза будет еще несколько раз проверена.

Дальше можно двинуться разными маршрутами. Например, можно сразу заняться выяснением структуры соединения *S*, вызывающего сигналы *A*, *B* и *C*. Другой маршрут заключается в проверке предположения о том, что и остальные сигналы спектра обусловлены соединением *S*. Допустим, что нас в первую очередь интересует вопрос индивидуальности исследуемого вещества. В этом случае целесообразно сначала пойти по второму маршруту. Интегральные интенсивности сигналов *D*, *E* и *F* могут быть рассчитаны исходя из условия $n_A=n_B=n_C=1$,

откуда получим $n_D = 2,05$, $n_E = 2,25$ и $n_F = 3,32$. При относительной ошибке 1% среднеквадратичные ошибки σ для n_D , n_E и n_F составляют — 0,1. Округляя значения интегральных интенсивностей до целых чисел получим $n_D = 2$, $n_E = 2$ и $n_F = 3$.

Таким образом, для n_D отклонение находится в пределах одной σ , для n_E - в пределах трех σ , для n_F — несколько превышает уровень трех σ . Вообще говоря, отклонения для n_E и n_F могут быть признаны значимыми, однако суммарный вклад всех отклонений невелик (6%), так что на этом уровне точности в самом деле можно считать, что соединение индивидуально и содержит 10 протонов.

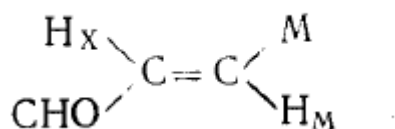
Обратимся теперь к анализу значений химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. Имеет смысл начать с сигнала A , поскольку этот сигнал имеет простейшую дублетную форму. В соответствии с величиной химического сдвига можно отнести этот сигнал к одному из следующих фрагментов; а) RCOOH ; б) $-\text{CHO}$; в) $-\text{CH}-$ (ароматического типа). Можно сразу исключить гипотезу H_1 : $A - \text{COOH}$, поскольку кислые протоны в этих группах, как правило, быстро обмениваются, так что спин-спиновых расщеплений для этих протонов не наблюдается. Если принять гипотезу H_2 : $A - \text{CHO}$, то наличие дублета 1-го порядка требует спиновой системы AX типа. По величине константы, равной 7 (погрешность вставляет 1 Гц), можно заключить, что имеется фрагмент $\text{HCO}-\text{CH}=\text{C}$, т. е. рассматриваемое соединение следует отнести к ненасыщенным альдегидам. Если принять гипотезу H_3 : $A - \text{CH}$ (ароматического типа), то дублетная структура сигнала A и величина константы для этого сигнала требуют фрагмента



где М — немагнитный заместитель (т. е., например, Cl, Br, I и т. д.). Проверка гипотез H_2 и H_3 может быть проведена на основании анализа некоторых теоретических следствий. Так, гипотеза H_2 требует наличия олефинового протона, а гипотеза H_3 — еще одного ароматического протона Н(Х). Вообще говоря, гипотеза H_3 кажется маловероятной, поскольку значение химического сдвига сигнала А, равное 9,30 м. д., требует сильных электроотрицательных заместителей в орто-положениях к Н(А). Одно из этих положений уже занято атомом водорода, так что акцепторное влияние орто-заместителей не может быть очень большим. Поэтому мы принимаем гипотезу H_2 : неизвестное соединение является ненасыщенным альдегидом. В соответствии с данными анализа спектра можно выдвинуть две гипотезы. H_1 : олефиновому протону соответствует сигнал В; H_2 : олефиновому протону соответствует сигнал С. Обращаясь к анализу мультиплетов В и С (табл. 1), обнаруживаем, что оба сигнала содержат константы спин-спинового взаимодействия 15 Гц. Совпадение этих констант вряд ли случайно, поэтому исходный структурный фрагмент можно «нарастить» с другого конца двойной связи

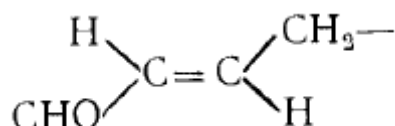


Более того, по величине константы можно сразу сделать вывод о транс-изомере



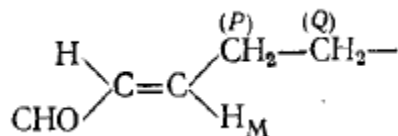
Следовательно, гипотезы H_1 и H_2 можно дополнить следующим образом. H_1 : H_X относится к В, H_M — С; H_2 : H_X — В, H_M — С. Как простейшим образом проверить обе гипотезы? С точностью до констант порядка Гц мультиплеты В и С представляют собой дублет триплетов и дублет дублетов (рис. 1) соответственно. Исключая константу 15 Гц, приходим к

выводу, что остающаяся структура мультиплетов обусловлена какими-то вицинальными константами. Очевидно, что должно быть всего три различные вицинальные константы для протонов H_x и H_m : две — для сигнала B и одна — для сигнала C . Для того чтобы получить три вицинальные константы, необходимо продолжить структуру следующим образом:

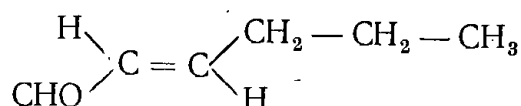


Отсюда непосредственно вытекает, что гипотеза H_1 , может быть исключена из рассмотрения. Таким образом, следует искать сигнал группы $\text{CH}_2\text{-CH=}$. Из трех остающихся сигналов следует сразу исключить сигнал F , имеющий интегральную интенсивность 3 (точнее, 3,32). Что касается сигналов D и E , то, судя по величине химического сдвига, более разумно принять гипотезу H_0 : D - $\text{CH}_2\text{-CH=}$. Сигнал D в первом приближении является квинтетом, соответствующим А-части спектра системы AX_3 . Этот вывод приводит к необходимости найти три вицинально расположенных магнитно-эквивалентных протона. Если «нарастить» радикал справа, получив $\text{CHO-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$, то можно удовлетворить этому требованию, но тогда мы замкнем структуру и не получим соединения с десятью протонами. Легко видеть, что никаким образом нельзя «сконструировать» молекулу, чтобы окружить группу CH_2 тремя магнитно-эквивалентными протонами. Пользуясь терминологией «лабиринт», мы оказались в тупике. Возвращаемся к ближайшей развилке лабиринта. Эта развилка заключена в утверждении, что квинтет сигнала D является А-частью спектра системы AX_3 . Безусловно, что это только простейшая интерпретация квинтета, но не единственная.

Можно выдвинуть другую интерпретацию квартета, например как А-части спектра системы AXY_2 , где $J_{AX}=J_{AY}$. Подобную систему можно получить с помощью фрагмента структуры



где константы $^3J(\text{H}_M\text{H}_P) = ^3J(\text{H}_P\text{H}_Q) = 7$ Гц. Не пора ли замкнуть структуру, поскольку нами уже использовано семь из десяти протонов? В самом деле, разумно предположить, что структура требует еще метильной группы, дающей сигнал F. Сигнал E, следовательно, относится к центральной метиленовой группе.



На этом в принципе, заканчивается скорейшая расшифровка спектра (табл. 2). Безусловно имеется еще много способов дополнительной проверки, которые можно использовать в качестве упражнений.

Результаты анализа спектра ЯМР ^1H *транс*-гексен-2-аля, (CHO)CH=CHCH₂CH₂CH₃

1 2 3 4 5 6

Таблица 2.

Протон	Химический сдвиг, м.д.	Константа спин-спинового взаимодействия Гц
CHO (1)	9.30	$^3J(\text{H}_1\text{H}_2) = 7$
=CH (2)	5.90	$^3J(\text{H}_1\text{H}_2) = 7; ^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 15$
=CH (3)	6.65	$^3J(\text{H}_3\text{H}_2) = 15; ^3J(\text{H}_2\text{H}_4) = 7$
CH ₂ (4)	2.30	$^3J(\text{H}_4\text{H}_3) = 7; ^3J(\text{H}_4\text{H}_5) = 7$
CH ₂ (5)	1.55	$^3J(\text{H}_4\text{H}_5) = 7; ^3J(\text{H}_5\text{H}_6) = 7$
CH ₃ (6)	0.95	$^3J(\text{H}_5\text{H}_6) = 7$

Подробный пример расшифровки спектра ЯМР ^{13}C

Рассмотрим последовательную расшифровку спектра, приведенного на рис. 2.

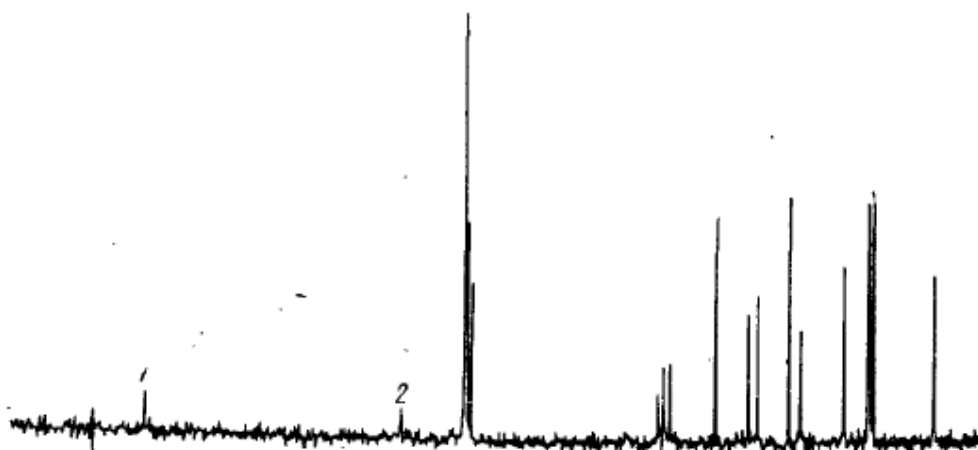


Рис. 2

Для проверки предположения об индивидуальности соединения полезно провести интегрирование в обзорном спектре с $SW=4000$ Гц. Соответствующий «интеграл» приведен на рис. 3

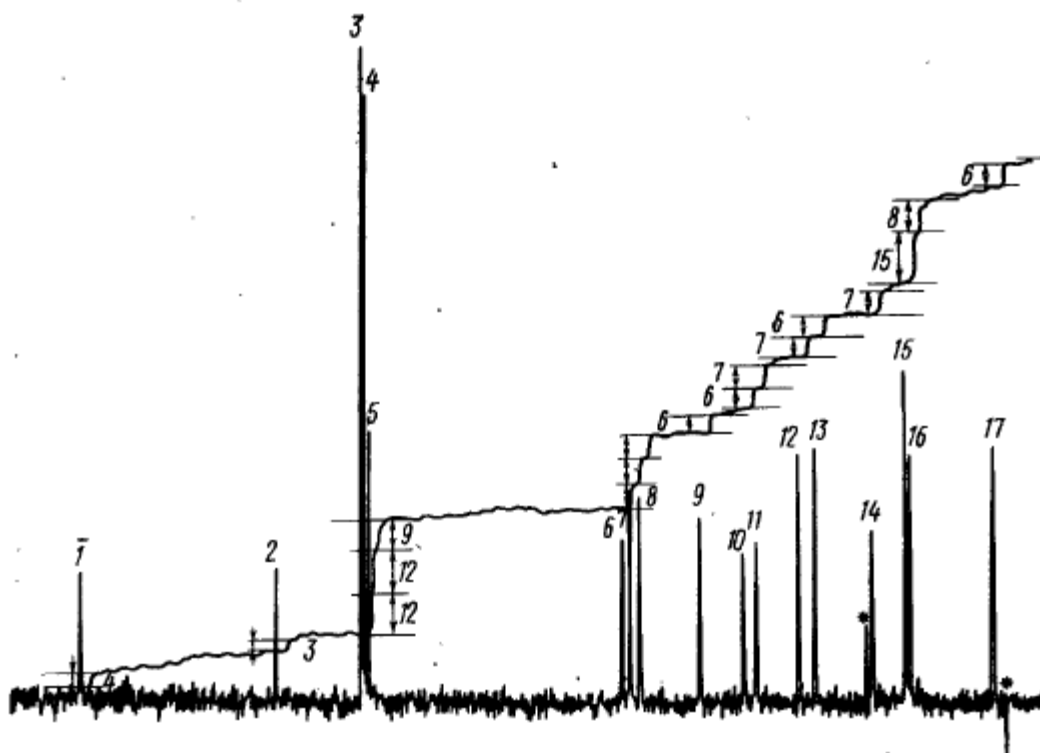


Рис. 3

Результаты интегрирования для 15 линий спектра приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты интегрирования обзорного спектра ЯМР ^{13}C — $\{^1\text{H}\}^*$

Номер линии обзорного спектра	Интеграл, у. е.	Интеграл в приведенной форме
1	4	0,6**
2	3	0,5**
3	12	1,8
4	12	1,8
5	9	1,3
9	6	0,9
10	6	0,9
11	7	1,1
12	7	1,1
13	6	0,9
14	7	1,1
15'	7	1,1
15''	7	1,1
16	8	1,2
17	6	0,9

Анализ интегральной кривой показывает, что большая часть сигналов в сильных полях характеризуется постоянной величиной «степени интеграла», равной 6—7 у. е. Два сигнала в слабых полях обнаруживают заметно уменьшенную интенсивность, что может быть отнесено из-за отсутствия ЯЭО. Таким образом, можно выдвинуть гипотезу о том, что исследуемое соединение индивидуально и содержит 17 атомов углерода.

Судя по величинам химических сдвигов сигнал S_i относится к карбонильному атому углерода фрагмента $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{O}$, а сигналы S_2 , S_3 , S_4 , S_5 соответствуют арильному радикалу — C_6H_5 . Таким образом, рассматриваемое соединение представляет собой кетон, содержащий фенильный заместитель.

Неполная развязка. Важная информация следует из спектров ЯМР ^{13}C , измеренных в условиях неполной развязки от протонов. При использовании тех же условий, что и в обзорном спектре (кроме $\text{NT}=12831$), и облучении протонов на частоте ν_2 , равной — 1200 Гц (т. е. справа от ТМС), был получен спектр, приведенный на рис. 4. На том же спектре проведена разметка сигналов в соответствии с расщеплениями. Несколько не ясна картина расщеплений для группы сигналов S_{15} , $S_{15''}$ и S_{16} .

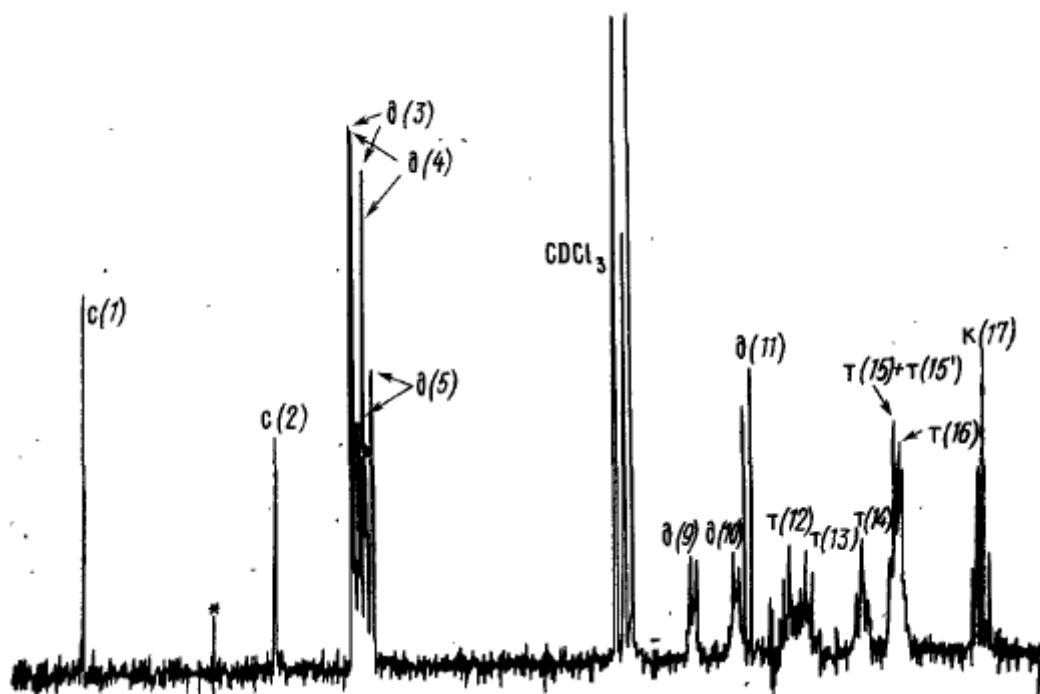


Рис. 4

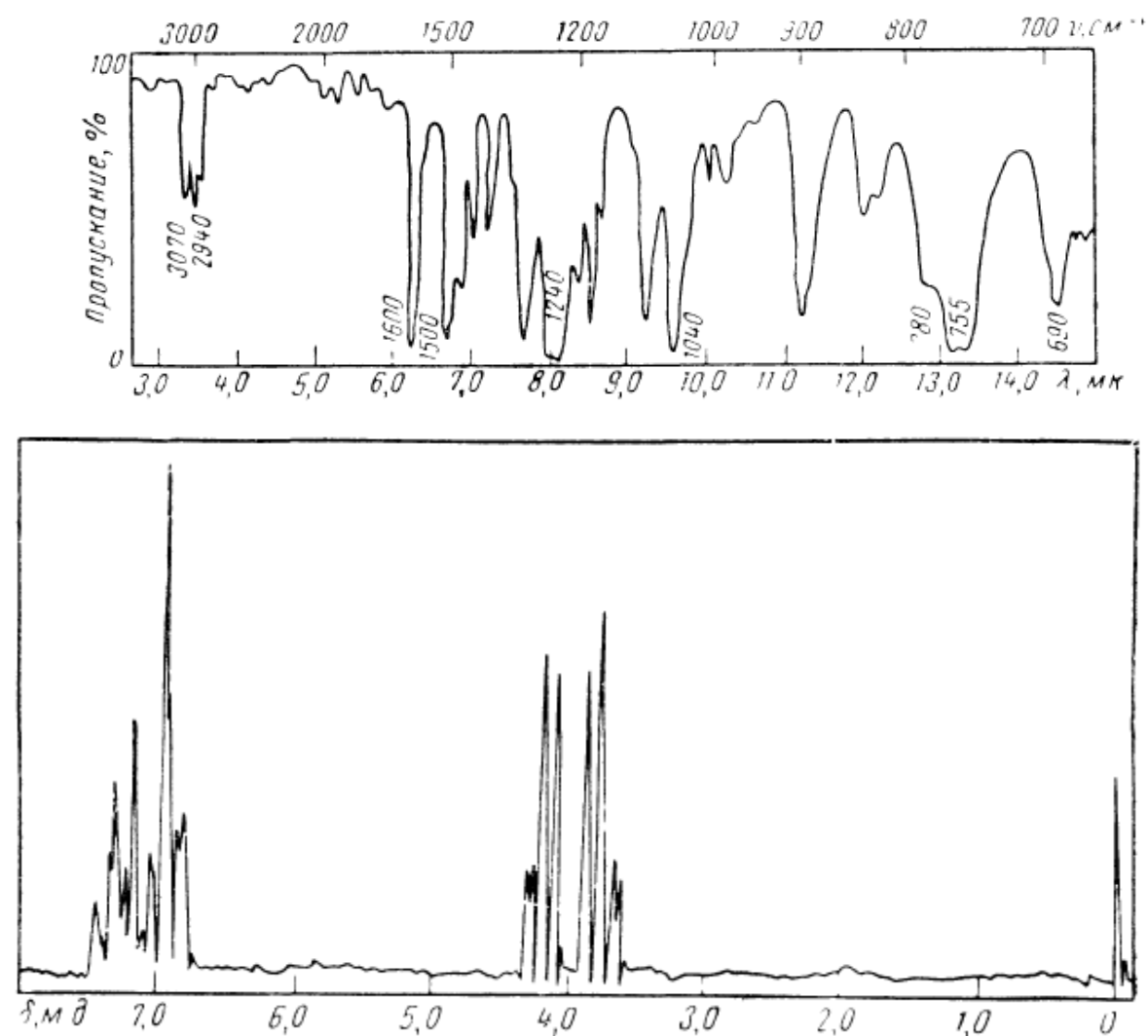
Однако можно предположить, что в спектре с неполной развязкой этим сигналам соответствуют триплеты, причем центральные компоненты триплетов $S_{15'}$ и $S_{15''}$ совпадают, поскольку химические сдвиги этих сигналов почти не различаются. Таким образом, в спектре, приведенном на рис. 4, сигналы $S_{15'}$ и $S_{15''}$ обуславливают левый интенсивный пик сигнала при 24,89 м. д., а сигнал S_{16} — правый интенсивный пик этого сигнала.

На основании этих экспериментов можно заключить, что 17 атомов углерода рассматриваемого соединения разделяются на следующие группы: $C_{\text{четв}}$ - 2, CH_2 - 6, CH_3 - 1, что соответствует брутто-формуле $C_{17}H_{24}$. Оба четвертичных атома уже идентифицированы: это карбонильный атом углерода (со сдвигом 217 м.д.) и C – атом фенильного радикала (143.96 м.д.). Из восьми атомов CH-типа пять относится к фенильному радикалу. Таким образом, остающийся углеводородный фрагмент $C_{10}H_{19}$ содержит шесть групп CH_2 , группу CH и один метил CH_3 .

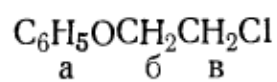
Дальнейшая расшифровка без привлечения дополнительных сведений о структуре соединения малоперспективна.

Задачи

1. Установите строение соединения C_8H_9OCl по его ИК- и ПМР-спектрам, которые приведены на рисунке:



Ответ:

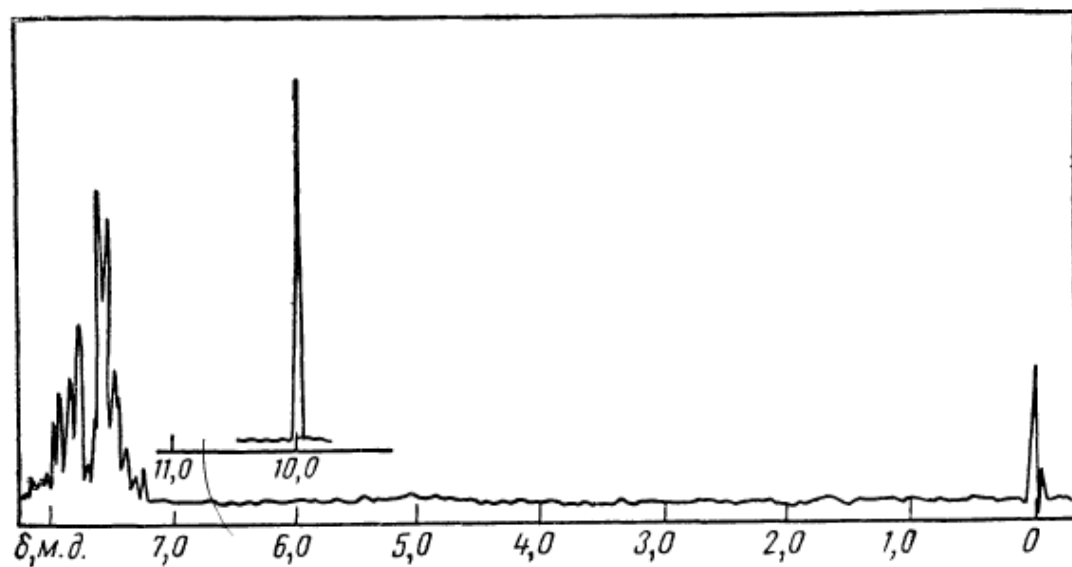
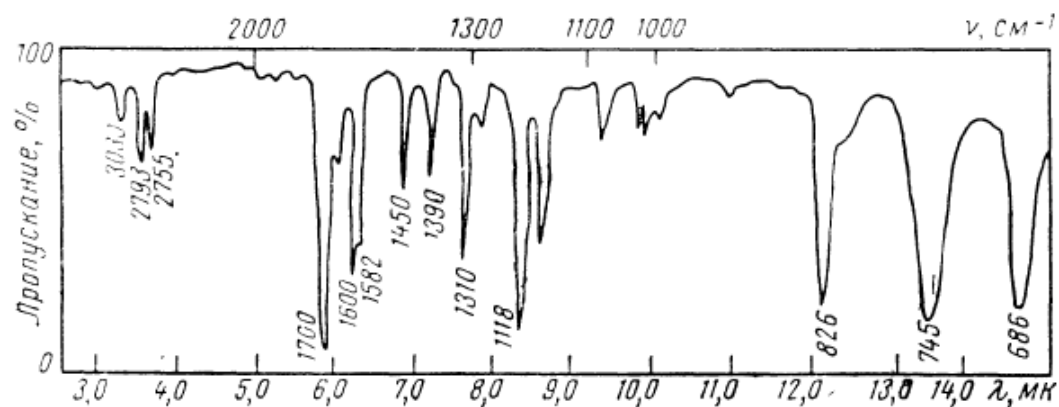


ИК: 3070 см^{-1} — ν_{CH} аром
 2940 см^{-1} — ν_{CH} алиф
 1600 см^{-1} } — бензольное кольцо
 1500 см^{-1} }
 755 см^{-1} } — деформационные
 690 см^{-1} } колебания СН мо-
 нозамещенного
 бензольного кольца

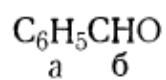
д.): а — $\sim 7,0$
 б — 4,22
 в — 3,78

ПМР (δ , м. д.): а — $\sim 7,0$
б — 4,22
в — 3,78

2. Установите строение соединения C_7H_6O по ИК- и ПМР-спектрам:

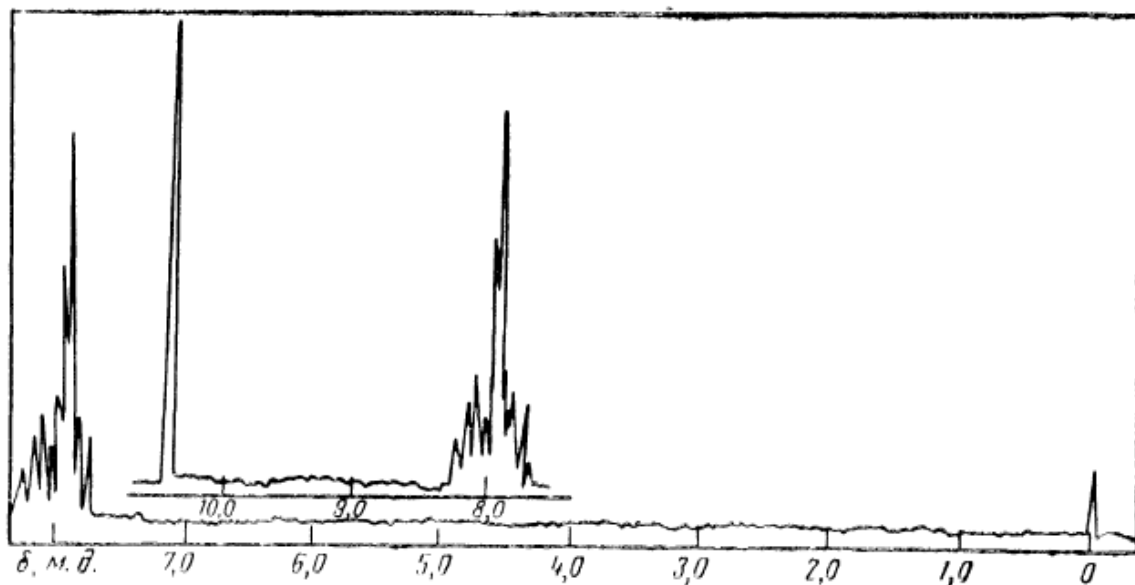
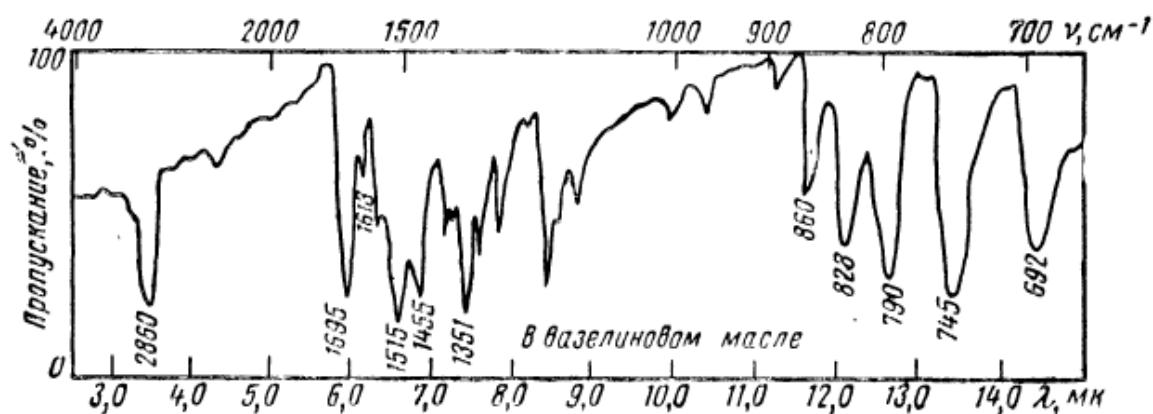


Ответ:

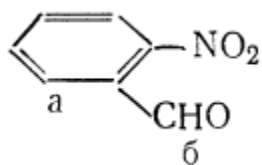


ИК: 3030 см^{-1} — ν_{CH} аром
 2793 см^{-1} } — ν_{CH} альд
 2755 см^{-1} }
 1700 см^{-1} — $\nu_{C=O}$
 1600 см^{-1} }
 1582 см^{-1} } — бензольное кольцо
 1450 см^{-1} }
 ПМР (δ , м. д.): а — $\sim 7,8$
 б — $10,00$

3. ИК- и ПМР-спектры соединения $C_7H_5O_3N$ приведены на рисунке. Определите его строение



Ответ:

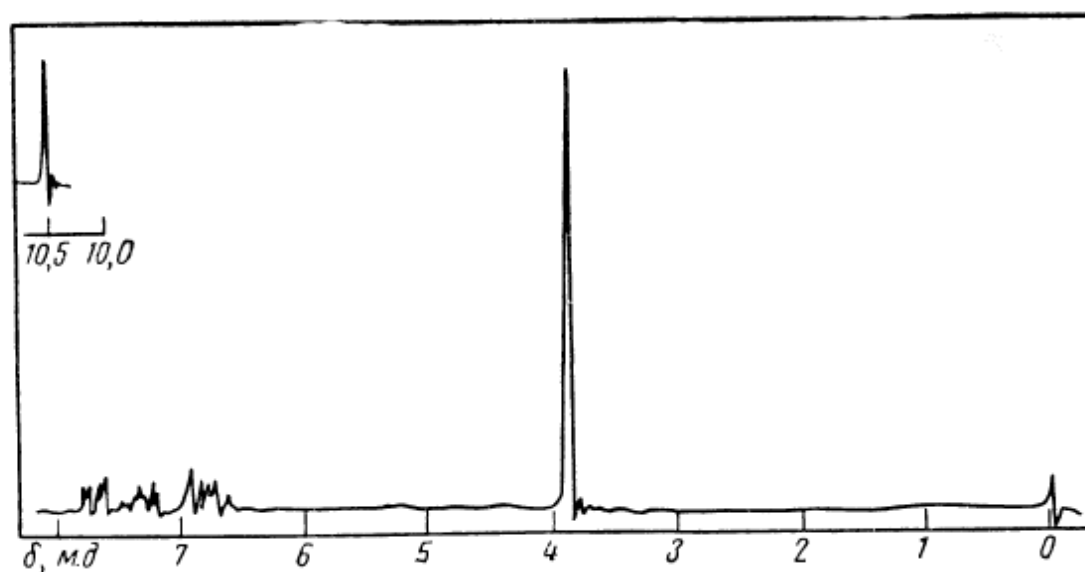
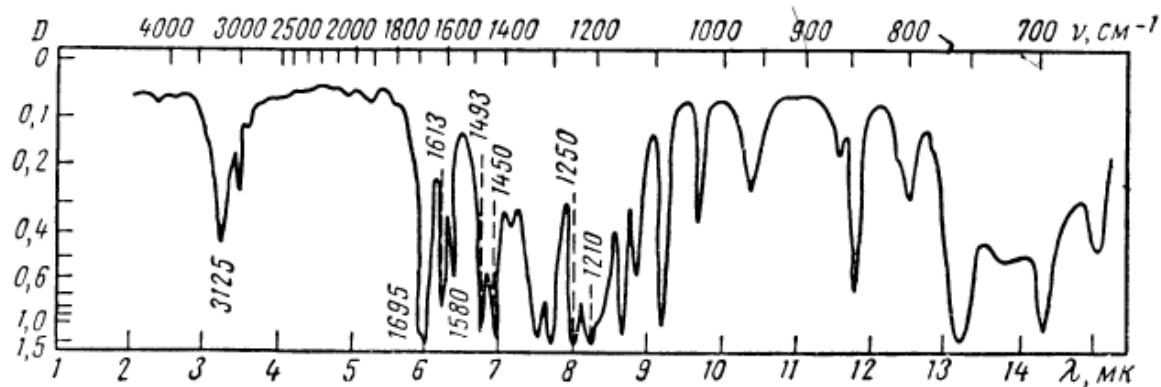


ИК: 2860 cm^{-1} — ν_{CH} альд
 1695 cm^{-1} — $\nu_{C=O}$
 1515 cm^{-1} } — ν_{NO_2}
 1351 cm^{-1} }

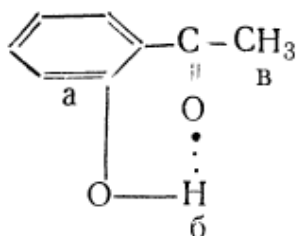
Положение заместителей определить невозможно, так как в область 900-700 cm^{-1} попадают полосы нитрогруппы.

ПМР (δ , м. д.): а — 7,9
 б — 10,43

4. Установите строение соединения $C_8H_8O_2$ по его ИК- и ПМР-спектрам, которые приведены на рисунке:



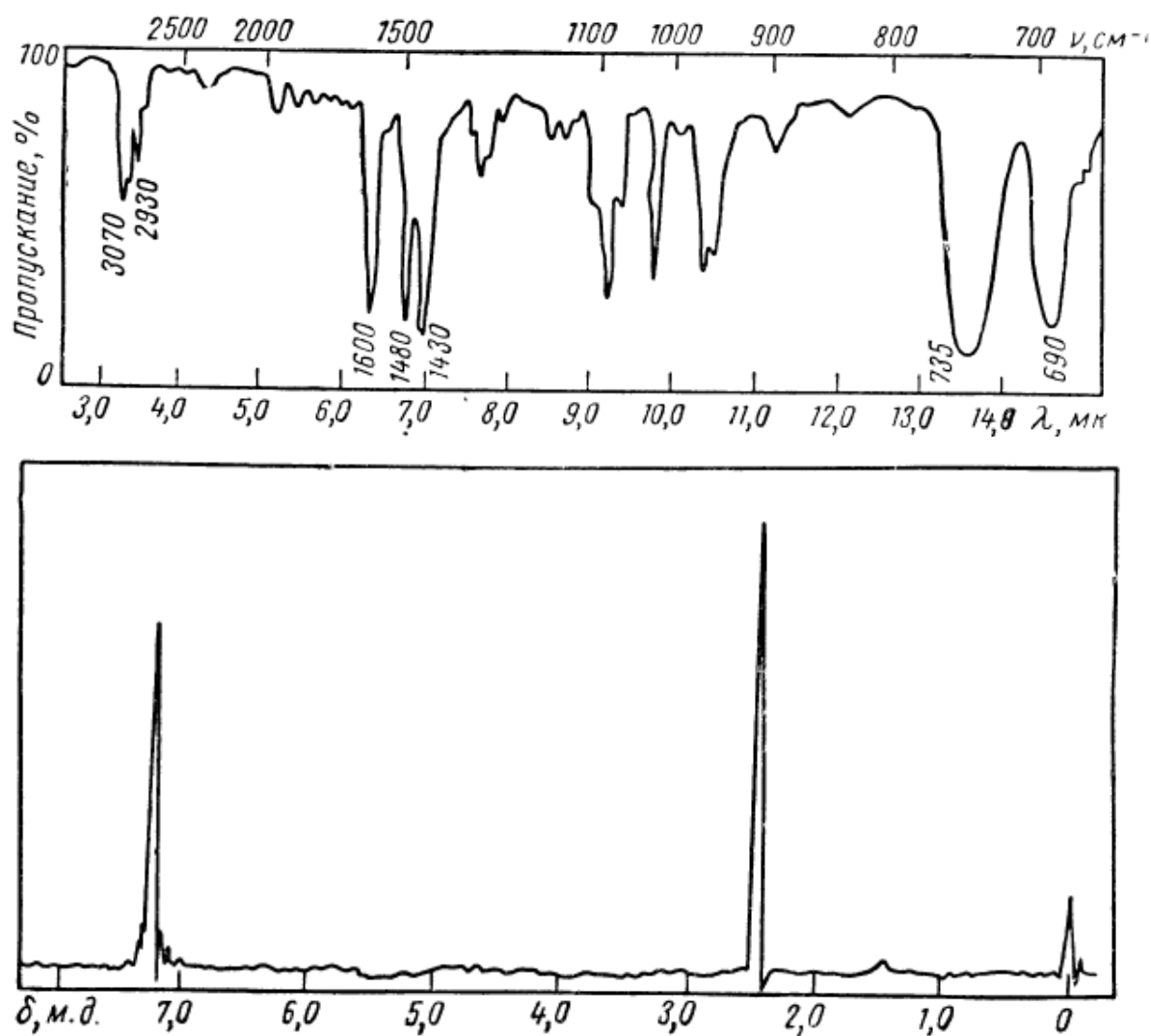
Ответ:



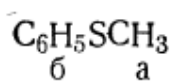
ИК: 3125 cm^{-1} (широкая) — ν_{OH} связ
 1695 cm^{-1} — $\nu_{C=O}$
 1613 cm^{-1} } скелетные колеба-
 1580 cm^{-1} } ния бензольного
 1493 cm^{-1} } кольца
 1450 cm^{-1} }
 1250 cm^{-1} } колебания, связан-
 1210 cm^{-1} } ные с группой
 C—O—H

ПМР (δ , м. д.): а — 6,8—7,5
 б — 10,5
 в — 3,8

5. Установите строение соединения C_7H_8S по его ИК- и ПМР-спектрам, которые приведены на рисунке:



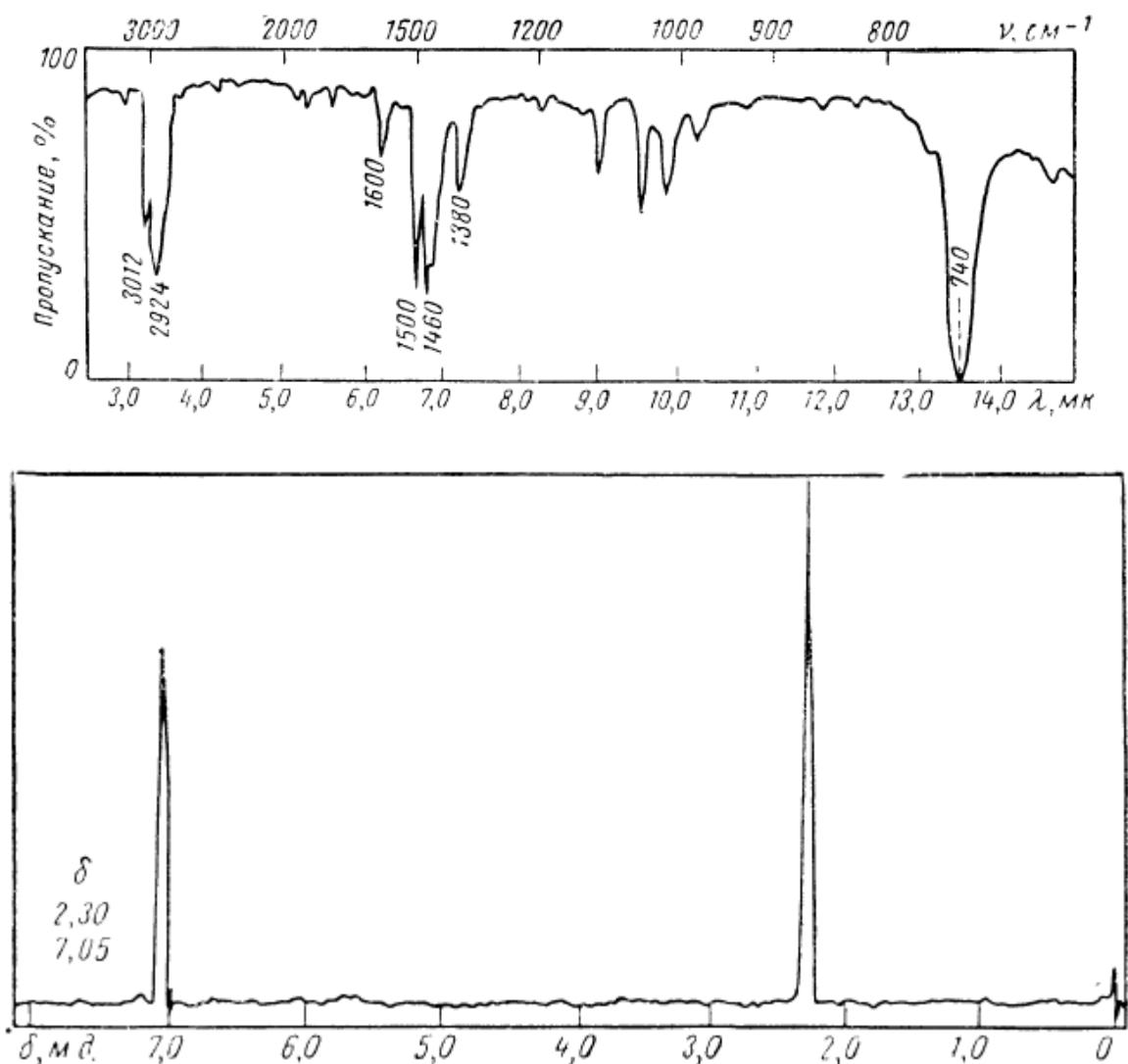
Ответ:



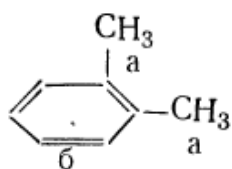
ИК: 3070 см^{-1} — ν_{CH} аром
 2930 см^{-1} — ν_{CH} алиф
 1600 см^{-1} } — бензольное кольцо
 1480 см^{-1} }
 1430 см^{-1} — δ_{CH}
 735 см^{-1} } — деформационные
 690 см^{-1} } колебания СН мо-
но-замещенного
бензольного кольца

ПМР (δ , м. д.): а — 2,47
б — 7,3

6. Установите строение соединения C_8H_{10} по его ИК- и ПМР-спектрам, которые приведены на рисунке:



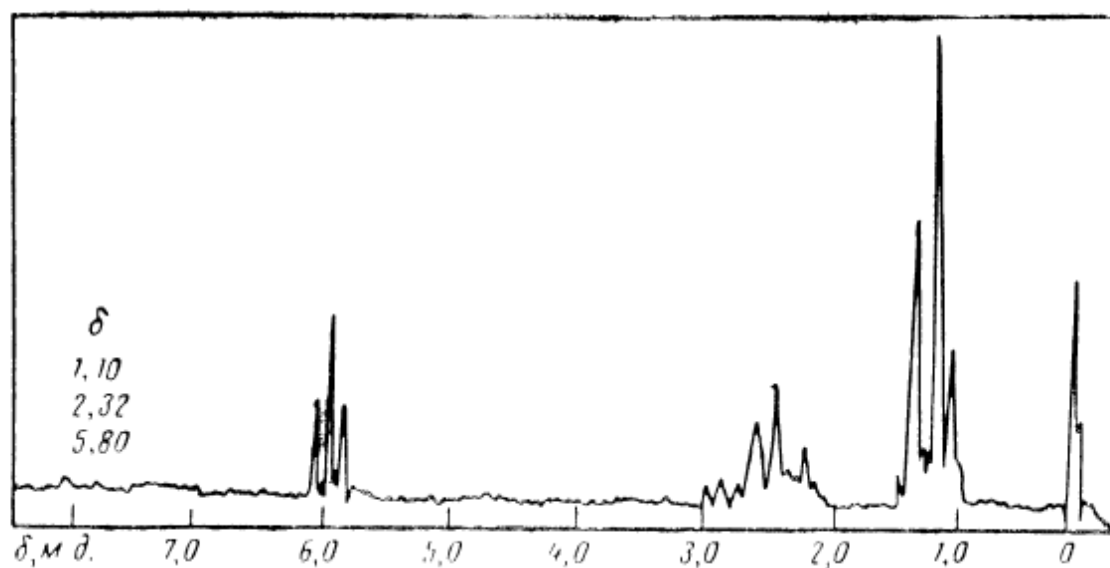
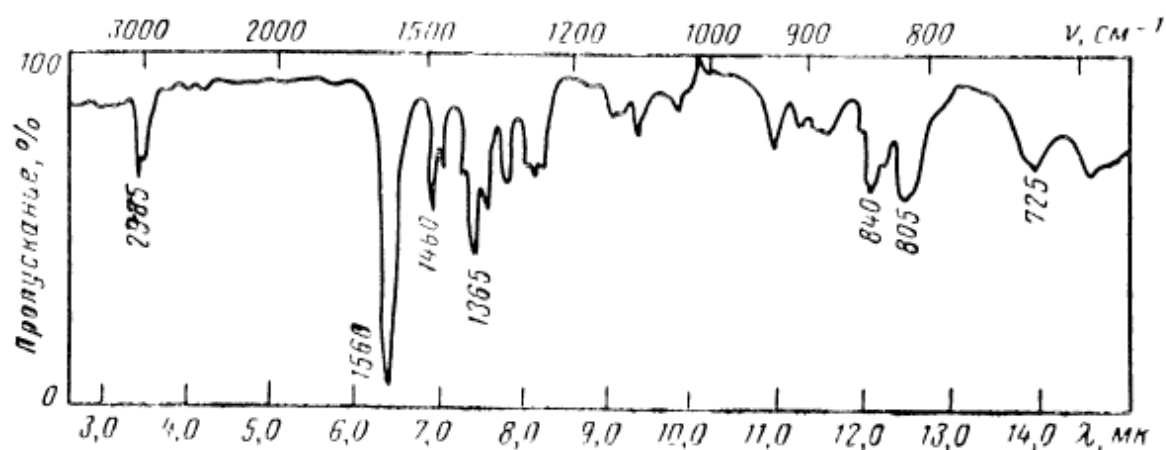
Ответ:



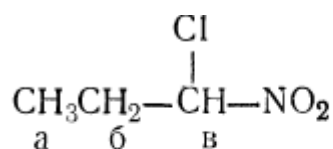
ИК: 3012 cm^{-1} — ν_{CH} аром
 2924 cm^{-1} — ν_{CH} алиф
 1600 cm^{-1} } — бензольное кольцо
 1500 cm^{-1} }
 1460 cm^{-1} }
 1380 cm^{-1} } — δ_{CH_3}
 740 cm^{-1} — деформационные колебания CH орто-замещенного бензольного кольца

ПМР ($\delta, \text{м. д.}$): а — 2,25
 б — $\sim 7,1$

7. Установите строение соединения $C_3H_6O_2NCl$ по его ИК- и ПМР-спектрам, которые приведены на рисунке:



Ответ:



ИК: 2985 см^{-1} — ν_{CH}
 1560 см^{-1} } — ν_{NO_2}
 1365 см^{-1} }
 1460 см^{-1} — δ_{CH}

ПМР (δ , м. д.): а — 1,10 (триплет)
 б — 2,32 (мультиплет)
 в — 5,80 (триплет)

Учебное издание
Головин Е.В.
Применение спектроскопии ЯМР в органической химии

Редактор _____
Технический редактор _____
Подп. в печать __. __. __.
Формат __. __. __. Бумага офсетная.
Усл.п.л. __ Усл.кр.-отт. __ Уч.-изд.л. ____
Тираж ____ экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус
Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8