Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический факультет

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Учебно-методическое пособие по курсу «Ядерный магнитный резонанс» для студентов университетов, магистрантов и аспирантов направлений «Химия» 04.04.01, 04.06.01 и специальности «Фундаментальная и прикладная химия» 04.05.01

Томск 2020

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО

методической комиссией химического факультета

Протокол № 59 от «21» октября 2019 г.

Председатель МК ХФ В.В. Хасанов

Пособие предназначено для использования в учебном процессе при подготовке по курсу «Ядерный магнитный резонанс» студентов 5 курса специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», магистрантов направления 04.04.01 «Химия» и аспирантов направления 04.06.01 «Химические науки».

Пособие представляет собой набор заданий, сопровождаемых теоретическим материалом по расшифровке спектров ПМР и примерами задач с их решением. Пособие предназначено для углубленного изучения и промежуточного контроля знаний студентов в процессе обучения и охватывает различные разделы спектроскопии ЯМР.

Составители:

Кравцова С.С.

Котельников О.А.

Хасанов В.В.

Оглавление

Методические указания по использованию пособия 4

Рекомендации к выполнению заданий 5

Примеры решения задач 5

1 Характеристики важнейших ядер, используемых в ЯМР 8

2 Интегральная интенсивность 8

3 Химический сдвиг 9

4 Спин-спиновое взаимодействие 10

5 Классификация спиновых систем 10

6 Определить структуру вещества по спектру ПМР 12

7 С помощью ПМР-спектроскопии различить изомеры: 12

8 Динамические эффекты в спектрах ядерного магнитного резонанса 13

9 Задачи на установление строения соединений по брутто-формуле и спектрам ЯМР (^{1}H и ^{13}C) ... 14

10 ПРИЛОЖЕНИЕ 39

11 Литература 46

Методические указания по использованию пособия

Учебное пособие состоит из трех частей. В первой части приведены рекомендации для выполнения заданий по определению структуры органических соединений по их ПМР-спектрам, а также примеры заданий по использованию спектроскопии ЯМР в органической химии их решение. После ознакомления с этим разделом можно приступать к выполнению индивидуального задания. Во второй части приведены задачи для самостоятельного решения, которые призваны закрепить и расширить знания теоретических основ метода, а также выработать необходимые практические навыки расшифровки ЯМР-спектров. Основной упор делается на решение задач по определению структуры вещества по ПМР-спектрам и известной брутто-формуле. В третьей части дан справочный материал, который может быть использован при выполнении заданий, а также может быть полезным для студентов и аспирантов при выполнении НИР.

Рекомендации к выполнению заданий

Спектроскопия ЯМР является одним из наиболее важных физических методов, используемых в органической химии. Исключительная роль метода ЯМР в химических исследованиях определяется тем, что он оказывается полезным, а часто и незаменимым источником информации на всех стадиях исследования – от изучения состава реакционных смесей до установления строения и динамических характеристик соединений, распределения электронной плотности в них и межмолекулярных взаимодействий. Основу применения спектроскопии ЯМР для определения структуры органических веществ составляют эмпирически найденные корреляции между спектральными параметрами с одной стороны, и строением образца – с другой.

При решении задач следует руководствоваться следующими положениями:

1. Исследование методом ЯМР возможно для ядер, обладающих магнитным моментом, особенно пригодны ядра со спином ½.
2. Обычно число сигналов в ЯМР-спектре (в ПМР-спектрах 1-го порядка) соответствует числу химически неэквивалентных ядер в соединении.
3. Положение сигнала (химический сдвиг) зависит от химического окружения ядра. В сильнопольной (правой) части спектра с $\delta < 2,5$ м.д. находятся сигналы хорошо экранированных протонов алкильных и циклоалкильных радикалов, не имеющих по соседству электроотрицательных заместителей, кратных связей и бензольных колец. Метильные группы алканов, как правило, дают интенсивный сигнал с δ около 1 м.д. Сигналы метиленовых и метиновых протонов располагаются несколько левее.

В слабопольной (левой) части спектра наблюдаются сильно разэкранированные протоны карбоксильных с δ 10-13 м.д., альдегидных с δ 9-10 м.д. групп.

Протоны ароматических колец проявляются при δ от 6 до 9 м.д. (чаще всего 7-8 м.д.). Сигналы протонов при sp^3-гибридизованных углеродных атомах попадают в эту область, только если они сильно разэкранированы совместным действием нескольких соседних электроотрицательных заместителей.

В средней части спектра находятся сигналы протонов алкинов при δ от 2,3 до 3,0 м.д. и алкенов при δ от 4,5 до 6,0 м.д.

Для групп OH в спиртах и NH_2 в аминах и амидах положение сигнала протонов в спектрах ПМР нехарактеристично, т.к. зависит от концентрации и температуры. При разбавлении сигнал смещается в область сильного поля. Эти сигналы легко определить, т.к. они исчезают при добавлении D_2O за счет быстрого обмена.

4. Мультиплетность сигналов в ПМР-спектрах дает возможность установить число протонов соседних групп. Иногда трудно отличить дублетный сигнал от двух близко расположенных синглетов одинаковой интенсивности. При возникновении дублета от спин-спинового взаимодействия с протоном в спектре должен присутствовать другой мультиплет от этого протона. Спин-спиновое взаимодействие всегда проявляется в двух частях спектра. Возникновение дублета может быть связано со спин-спиновым взаимодействием с магнитным ядром другого элемента, имеющим спин ½.
5. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов в ПМР-спектрах пропорционально числу протонов.

Примеры решения задач

Пример 1. Какие из перечисленных изотопов элементов пригодны для исследования методом ЯМР: ^{12}C, ^{19}F, ^{34}S, ^{31}P ?

Решение. Для решения удобно воспользоваться таблицей 1. Ядра ^{12}C и ^{34}S не обладают магнитным моментом, поэтому они не пригодны для метода ЯМР. У ядер ^{19}F и ^{31}P спин равен ½ и их высокое природное содержание благоприятны для ЯМР – спектроскопии.

Пример 2. В спектре ПМР смеси бензола и циклогексана наблюдаются два синглета при 7,2 и 1,4 м.д. с интегральными интенсивностями 50 и 32 мм. Определите мольные доли компонент.

Решение. Сигнал при 7,2 м.д. относится к протонам бензольного кольца (А), имеющему 6 протонов ($N_A = 6$), а сигнал при 1,4 м.д. – к циклогексану (В), содержащему 12 протонов ($N_B = 12$).

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{N_B}{N_A} = \frac{50}{32} \cdot \frac{12}{6} = 3$$

отсюда: $m_{C_6H_6}$= 0,75; $m_{C_6H_{12}} = 0{,}25$.

Пример 3. Используя аддитивные схемы, рассчитайте значения химических сдвигов протонов: а) в нитрометане; б) в 1,1-дихлор-2-бромэтене.

Решение. а) Химические сдвиги протонов замещенных алканов можно вычислить с помощью эффективных вкладов заместителей, приведенных в таблице 4.

$\delta_{CH_3} = \delta_0 + S(\delta)_{NO_2}$ = 0,87 + 3,41 = 4,28 м.д.

б) Для расчета химических сдвигов производных алкенов следует использовать эффективные вклады заместителей из таблицы 5.

$Cl_2C{=}CHBr$

$$\delta_H = \delta_0 + S(\delta)_{\text{цис}} + S(\delta)_{\text{транс}} + S(\delta)_{\text{гем}}$$
$$\delta_H = 5{,}28 + 0{,}19 + 0{,}03 + 1{,}04 = 6{,}54 \text{ м. д.}$$

Пример 4. Определите мультиплетность сигналов в ПМР-спектрах:

а) $(CH_3)_3C{-}CH_2{-}CH_3$;

б) $BrCH_2{-}CF_2{-}C(O)OCH_3$.

Решение. Для ядер со спином ½ мультиплетность определяется по формуле: мультиплетность = N+1, где N – число ядер, с которыми осуществляется спин-спиновая связь.

а) В ПМР-спектре 2,2-диметилбутана должны наблюдаться три сигнала. Протоны метильных групп фрагмента $(CH_3)_3C$ − должны проявляться в виде синглета, т.о. они разделены четырьмя простыми связями от ближайших метиленовых протонов. Метиленовые протоны в результате спин-спинового взаимодействия с протонами соседней метильной группы будут давать квадруплет, а протоны метильной группы – триплет.

б) В ПМР-спектре метилового эфира 3-бром-2,2-дифторпропановой кислоты должны присутствовать два сигнала от химически неэквивалентных протонов: метильные протоны в форме синглета и метиленовые протоны в форме триплета в результате спин0спинового взаимодействия с ядрами фтора, имеющими спин ½.

Пример 5. В спектре ПМР соединения $C_8H_6O_2$ присутствуют два синглета с δ 10,2 и 8,2 м.д. с соотношением интенсивностей сигналов 2:4. Какова структура вещества?

Решение. По величине δ 8,2 м.д. (4Н) сигнал принадлежит эквивалентным протонам ароматического кольца, а синглет при δ 10,2 м.д. (2Н) – протонам альдегидных групп.

Учитывая эквивалентность ароматических протонов, следует предположить симметричную структуру соединения, следовательно, соединение представляет собой терефталевый альдегид.

Пример 6. Вещество $C_6H_{10}O_4$ в спектре ПМР содержит триплет при δ 1,25 м.д. и квадруплет при δ 4,4 м.д. с соотношением интенсивностей сигналов 3:2. Определите структуру соединения.

Решение. Комбинация указанных сигналов характерна для этильной группы, у которой метиленовая группа расположена при атоме кислорода. Учитывая брутто-формулу, можно предположить, что данное соединение – диэтиловый эфир щавелевой кислоты $CH_3CH_2OOC–COOCH_2CH_3$.

1 Характеристики важнейших ядер, используемых в ЯМР

1.1. Ядра каких изотопов элементов ^{7}Li, ^{32}S, ^{31}P обладают собственным магнитным моментом и почему?

1.2. Для каких изотопов кислорода возможно наблюдение явления ЯМР?

1.3. Какие из перечисленных изотопов наиболее пригодны для метода ЯМР: ^{1}H, ^{2}H, ^{16}O, ^{19}F?

1.4. Какие изотопы водорода можно использовать в методе ЯМР?

1.5. Для каких изотопов азота возможно наблюдение явления ЯМР?

1.6. Какие из перечисленных изотопов наиболее пригодны для метода ЯМР: ^{12}C, ^{13}C, ^{31}P, ^{14}N?

1.7. Ядра каких изотопов элементов ^{11}B, ^{32}S, ^{19}F обладают собственным магнитным моментом и почему?

1.8. Какие изотопы хлора наиболее пригодны для метода ЯМР?

1.9. Для каких изотопов серы возможно наблюдение ЯМР?

1.10. Какие из перечисленных ядер можно использовать в методе ЯМР: ^{32}S,^{33}S, ^{34}S, ^{29}Si ?

2 Интегральная интенсивность

2.1. При интегрировании ПМР-спектра смеси ацетона, метиленхлорида и хлороформа для сигналов при 7,27; 5,30 и 2,17 м.д. получены интегральные кривые с соотношением 10:18:36 соответственно. Каковы мольные доли компонент?

2.2. Каково мольное соотношение метилбензилового эфира и толуола в смеси, если при интегрировании сигналов метильных групп при δ 2,2 и 3,2 м.д. получены интегральные кривые с соотношением 42:64 ?

2.3. В спектре ПМР смеси циклогексана тетраметилсилана, хлороформа и бензола содержатся четыре пика при δ 0; 1,4; 7,2 и 7,4 м.д. с соотношением интенсивностей 2:1:3,5:2,5.Определите, какой сигнал относится к каждому веществу, а также количественный состав смеси.

2.4. В ПМР спектре этилового эфира муравьиной кислоты загрязненного этанолом присутствуют два квартета метиленовых протонов эфира и спирта с соотношением интенсивностей 33:18. Определите процентное содержание примеси.

2.5. Определите молярное соотношение метилбензилового эфира и толуола, если в ПМР спектре этой смеси интегральные интенсивности сигналов метиленовых протонов эфира и метильных протонов толуола имеют соотношение 29:64.

2.6. В спектре ПМР смеси галогенпроизводных $C_2H_2Cl_4$ и $C_2H_2Br_4$ имеются два одинаковых по интенсивности синглета. Каковы структуры компонентов и каково их процентное содержание в смеси?

2.7. При интегрировании спектра ПМР смеси ацетона, метиленхлорида и хлороформа было получено соотношение интенсивностей 10:18:36 для сигналов при δ 7,27; 5,30 и 2,17м.д. соответственно. В каких молярных соотношениях находятся эти вещества?

2.8. ПМР спектр смеси нафталина, тетралина и декалина содержит сигналы: мультиплет протонов нафталина, синглет протонов ароматического кольца тетралина, мультиплет протонов гидрированного кольца тетралина и мультиплет декалина с соотношением интенсивностей 6:7:7:25. Найдите количественный состав смеси.

2.9. В спектре ПМР смеси метилбензилового эфира и толуола соотношение интенсивностей сигналов метиленовых протонов эфира и метильных протонов толуола составляет 28:65. Определите их молярное соотношение.

2.10. Спектры ПМР метилбензола (А); 1,4-диметилбензола (Б) и 1,3,5-триметилбензола (В) содержат по два синглета при δ ≈ 2,0 и δ ≈ 7,2 м.д. Какому веществу соответствует каждый спектр (А-В), если соотношение интенсивностей указанных сигналов составляет 3:5 (А), 3:2 (Б) и 3:1 (В)?

3 Химический сдвиг

3.1. Спектры ПМР без проявления спин-спинового взаимодействия

3.1.1 . В спектре ПМР соединения C_7H_8 на частоте 100 МГц наблюдаются два сигнала при δ 2,32 и 7,10 м.д. с соотношением интенсивностей 3:5. Какая разность химических сдвигов в герцах между этими сигналами будет наблюдаться в спектре на 300 МГц? Какова структура соединения?

3.1.2. Соединение $C_{11}H_{16}O$ образует со щелочами соли, с хлорным железом даёт цветную реакцию. В спектре ПМР имеются два синглета при δ 2,1 и 4,2 м.д. Соотношение интенсивностей 15:1. Определите строение вещества. Выразите значения химических сдвигов в шкале τ.

3.1.3. При окислении непредельного углеводорода C_6H_{12} получено соединение, в спектре ПМР которого имеется единственный сигнал - синглет при δ 2,1 м.д. Каковы структуры исходного углеводорода и продукта его окисления? Укажите положение сигнала в Гц для прибора на 400 МГц.

3.1.4. При окислении углеводорода $C_{12}H_{18}$, дающего в спектре ПМР синглет при δ 2,5 м.д., концентрированным раствором перманганата калия образуется кислота $C_{12}H_6O_{12}$ (синглет при 13,5 м.д.). Каковы структуры исходного углеводорода и продукта его окисления. Укажите положение сигналов в шкале τ.

3.1.5. Определите строение соединения $C_3H_6O_2$ по спектру ПМР, содержащему два синглета равной интенсивности при δ 2,1 и 3,8 м.д. Какая разность химических сдвигов в герцах между этими сигналами будет в спектре на 100 МГц?

3.1.6 . Спектр ПМР соединения C_5H_{10} содержит два синглета при δ 0,2 и 1,05 м.д. с соотношением интенсивностей 2:3. Какова структура соединения? Выразите значения химических сдвигов в шкале τ.

3.1.7 . В спектре ПМР соединения $C_{10}H_{13}Br$ присутствуют три синглета при δ 1,6; 3,2 и 7,3 м.д. с соотношением интенсивностей сигналов 6:2:5 соответственно. Укажите структуру бромида и значения химических сдвигов в герцах для прибора на 300 МГц.

3.1.8. Какова структура соединения $C_4H_7NO_2$, в спектре ПМР которого присутствуют три синглета при δ 2,0; 2,4 и 8,9 м.д. с соотношением интенсивностей 3:3:1? Какие значения химических сдвигов будут для этих сигналов в шкале τ.

3.1.9. Какой вид имеет спектр ПМР 1,2,4,5 – тетраметилбензола? Укажите положение линий в Гц для прибора на 300 МГц и соотношение интенсивностей сигналов.

3.1.10. Соединение $C_6H_{12}O_2$ в спектре ПМР содержит два синглета при δ 1,47 и 1,97 м.д. с соотношением интенсивностей 3:1. Определите структуру соединения. Какие значения химических сдвигов будут для этих сигналов в шкале τ ?

3.2. Используя аддитивные схемы рассчитать значения химических сдвигов выделенных протонов в соединениях:

3.2.1. $C\mathbf{H_2}ClBr$;	*м*-$ClC_6\mathbf{H_4}NO_2$
3.2.2. $C\mathbf{H_2}BrOCH_3$;	$Cl\mathbf{H}C{=}C(OCH_3)CN$
3.2.3. $BrH_2C{-}\mathbf{H}C{=}C\mathbf{H}{-}COOH$;	$C\mathbf{H_3}OH$
3.2.4. $ClC\mathbf{H_2}COOCH_3$;	*п*-$CH_3C_6\mathbf{H_4}CN$
3.2.5. $I\mathbf{H}C{=}C(C_3H_7)COOH$;	*м*-$NO_2C_6\mathbf{H_4}CH_3$
3.2.6. $Br_2C\mathbf{H}OH$;	*о*-$CH_3C_6\mathbf{H_4}COOH$
3.2.7. $(H_3CO)\mathbf{H}C{=}C\mathbf{H}CH_3$;	*п*-$NO_2C_6\mathbf{H_4}NO_2$
3.2.8. $FC\mathbf{H_2}{-}CH_2OH$;	*м*-$NO_2C_6\mathbf{H_4}NO_2$

3.2.9. $Br_2C\mathbf{H}–CH_2Cl$; $Cl_2C=\mathbf{CH}–CH_2C_6H_5$
3.2.10. $C\mathbf{H_2}=C\mathbf{H}–C\equiv CCH_3$; *n*-$HOC_6\mathbf{H_4}Cl$

4 Спин-спиновое взаимодействие

4.1. Указать мультиплетность сигналов для каждого вида эквивалентных протонов:

4.1.1. $CH_2Br–CHBr–CH_3$;	$CH_3–C\equiv CH$;	$^{13}CH_3–CH_2Cl$
4.1.2. $CHBr_2–CH_2–CH_3$;	$CH_3–CH_2–CHO$;	$^{13}CH_3–CHCl_2$
4.1.3. $(CH_3)_2CH–CH_2–CCl_3$;	$(CH_2)_2CHCO_2CH_3$;	$^{13}CH_2Cl–CHCl_2$
4.1.4. $CH_3–CHCl–CH_2–CH_3$;	*n*-$NO_2C_6H_4NO_2$;	$^{13}CHCl_2–CH_2Cl$
4.1.5. $ClCH_2–CH_2–O–CH_2–CH_2–CH_3$;	$(CH_3)_2CH–CHO$;	$^{13}CHCl_2–CHCl_2$
4.1.6. $(CH_3)_2CH–CHCl–CH_3$;	1,3,5-триэтилбензол;	$CH_2F–CH_3$
4.1.7. $CH_2Cl–CH_2–CH_3$;	$CH_3–OOC–CH=CH–COOCH_3$;	$CH_2F–CH_2Cl$
4.1.8. $ClCH_2–CH_2–CH_2I$;	$(CH_2)_2CH–CHO$;	$CH_2F–CHCl_2$
4.1.9. $CH_3–CHCl–CO–CH_3$;	1,4-диизопропилбензол;	$CHF_2–CH_2Cl$
4.1.10. $(CH_3O)_2CH–CH_3$;	$CH_3–CH_2–CH=CCl_2$;	$CHF_2–CH_2Cl$

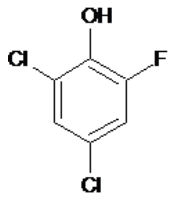
4.2. Объяснить мультиплетность сигналов в спектрах ПМР. Указать тип и величину константы спин-спинового взаимодействия:

4.2.1. *цис*-$Cl_3C–CH=CH–CHO$;	$CH_3–CF_3$
4.2.2. $ClCH=CH–C\equiv CH$;	CH_3D
4.2.3. *Z*-$Cl_3C–CH=C(CH_3)–CHO$;	$CF_3–CH_2–COOH$
4.2.4. *цис*-$Cl_2HC–CH=CH–COOH$;	$^{13}CH_2Cl_2$
4.2.5. *транс*-$Cl_2HC–CH=CH–COOH$;	$CH_3–CF_2–COOCH_3$
4.2.6. *цис*-$ClHC=CH–CHO$;	$^{13}CCl_3–^{13}CHCl_2$
4.2.7. *транс*-$ClHC=CH–CHO$;	$CH_2Cl–CF_2Cl$
4.2.8. *цис*-$CH_3–CH=CH–CHO$;	$^{13}CCl_3–CH_3$
4.2.9. *транс*-$Cl_3C–CH=CH–CHO$;	$CHF=CH–COOH$
4.2.10. *цис*-$ClHC=CH–CH_2–CHO$;	*n*-FC_6H_4F

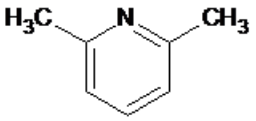
5 Классификация спиновых систем

5.1. Используя номенклатуру A, B…, X, отнести молекулы к тому или иному классу спиновых систем.

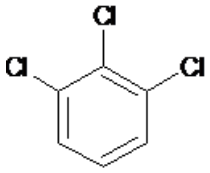
5.1.1. $(CH_3CH_2)_2NCH=CH–C\equiv CH$; $CH_2=CHCl$



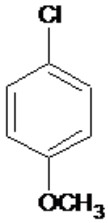
5.1.2. $CF_3–CH_2–CH_2Cl$; $CH_2=CClBr$



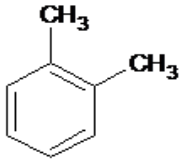
5.1.3. $CH_2=CH–CH_2–O–C_6H_5$; $CH_2=C=CF_2$;

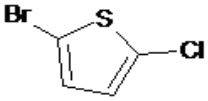


5.1.4. $C_6H_5–C(CH_3)=CH_2$; $CH_2=CH–CH_2Cl$

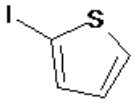


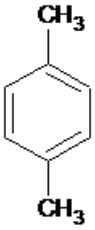
5.1.5. $CH_3–CH_2–O–CH=CH_2$;



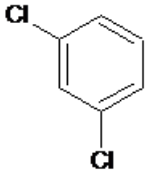


5.1.6. $CH_3–CH=CH–COOC_2H_5$;

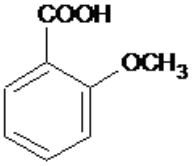




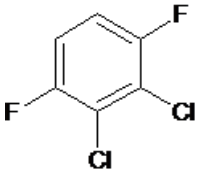
5.1.7. $C_6H_5–CH=CH–COOCH_3$; $CHF=CHF$;

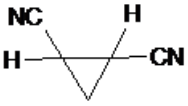


5.1.8. $C_6H_5–CO–CHBr–CHBr–C_6H_5$; $CH_2=CHF$;

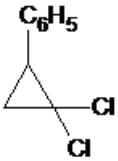


5.1.9. $CH_3–CH=CH–CCl_3$;





5.1.10. $CF_3–CHBr–CH_2Br$; $CH_3–CH=CH_2$;



6 Определить структуру вещества по спектру ПМР

6.1. Углеводород $C_{10}H_{14}$ при окислении перманганатом калия образует терефталевую кислоту. Спектр ПМР этого углеводорода содержит (δ, м.д.): 1,2 (дублет); 2,3 (синглет); 2,8 (септет); 7,2 (синглет). Соотношение интенсивностей сигналов 6:3:1:4. Определите его строение.

6.2. При обработке бромзамещённой кислоты избытком этилата натрия с последующим подкислением получено соединение, спектр ПМР которого имеет следующий вид (δ, м.д.): 1,2 (триплет); 3,75 (квадруплет); 4,1 (синглет); 11,0 (синглет). Соотношение интенсивностей сигналов 3:2:2:1. Предложите структуру полученного соединения.

6.3. Какова структура соединения C_9H_{10}, спектр ПМР которого содержит (δ, м.д.): 2,04 (квинтет); 2,91 (триплет); 7,17 (синглет); соотношение интенсивностей сигналов составляет 1:2:2?

6.4. Определите структуру соединения $C_{10}H_{12}$, спектр ПМР которого содержит (δ, м.д.): 0,65 (мультиплет); 0,81 (мультиплет); 1,37 (синглет); 7,17 (синглет). Отношение интегральных интенсивностей 2:2:3:5.

6.5. Определите структуру одного из изомеров карбонильного соединения C_4H_7OCl, спектр ПМР которого содержит (δ, м.д.): 2,25 (синглет); 3,0 (триплет); 3,85 (триплет). Соотношение интенсивностей сигналов 3:2:2.

6.6. Эфир бромзамещенной кислоты $C_5H_9BrO_2$ в спектре ПМР содержит синглет при δ 3,9 м.д., два триплета при δ 1,15 и 4,25 м.д. и мультиплет при δ 2,2 м.д. с соотношением интенсивностей сигналов 3:3:1:2 соответственно. Определите структурную формулу эфира.

6.7. Спектр ПМР вещества $C_{10}H_{12}O_3$ содержит следующие сигналы (δ, м.д.): 1,2 (триплет); 3,8 (синглет); 4,3 (квадруплет); 6,9-8,0 (дублет дублетов). Соотношение интенсивностей сигналов 3:3:2:4. Определите строение вещества.

6.8. Соединение $C_{10}H_{13}O_2N$ дает спектр ПМР, представляющий собой два синглета в области δ 2,1 и 7,9 м.д., триплет при δ 1,3 м.д., квадруплет при δ 4,0 м.д., а также систему из двух дублетов в области δ 6,9-7,4 м.д.; соотношение интенсивностей сигналов 3:1:3:2:2:3. Какова структура вещества?

6.9. В спектре одного из изомеров карбонильного соединения C_4H_7OCl присутствуют сигналы (δ, м.д.): 1,65 (дублет); 2,25 (синглет); 4,55 (квадруплет). Соотношение интенсивностей сигналов 3:3:1. Какова структура этого изомера?

6.10. Какому изомеру пентахлорпропана соответствует спектр ПМР, сожержащий триплет (δ, 4,6 м.д.) и дублет (δ, 6,05 м.д.)?

7 С помощью ПМР-спектроскопии различить изомеры:

7.1. $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$ и $CH_3(CH_2)_4CH_3$
7.2. $(CH_3)_2CHCl$ и $CH_3(CH_2)_2Cl$
7.3. $CH_2ClCHCl\,CH_3$ и $Cl(CH_2)_3Cl$
7.4. $CH_3CCl_2\,CH_2CH_3$ и $CH_3CHClCHClCH_3$
7.5. $CH_2ClCH_2CHCl_2$ и $CH_2ClCHClCH_2Cl$
7.6. $CH_3(CH_2)_2CHO$ и $CH_3–CO–CH_2CH_3$
7.7. $(CH_3)_2CHCH_2CHO$ и $(CH_3)_2CH–CO–CH_3$
7.8. $CH_3(CH_2)_4CHO$ и $CH_3(CH_2)_3–CO–CH_3$
7.9. $CH_3–CO–(CH_2)_2CH_3$ и $CH_3CH_2–CO–CH_2CH_3$
7.10. $CH_3COOC_2H_5$ и $CH_3CH_2CH_2COOH$

8 Динамические эффекты в спектрах ядерного магнитного резонанса

8.1. Уксусная кислота является слабой кислотой (диссоциация составляет менее 1%). В спектре ПМР она дает два сигнала при δ 2 и 11 м.д., а сигнал протонов воды расположен при δ 5 м.д. Однако, смесь уксусной кислоты и воды дает только два сигнала. Положение одного из них зависит от концентрации уксусной кислоты, а положение второго сигнала не зависит от нее. Объясните это явление и покажите, как будет изменяться положение сигнала, зависящего от концентрации, в диапазоне концентраций уксусной кислоты от 0 до 100%.

8.2. Резонансный сигнал гидроксила в чистом сухом этаноле расщепляется в триплет вследствие спин-спинового взаимодействия с протонами метиленовой группы. Объясните, как изменится спектр в присутствии следов кислоты или основания.

8.3. Объясните, почему химический сдвиг кислотного протона карбоновой кислоты, растворенном в неполярном растворителе, например, четыреххлористом углероде, в меньшей степени зависит от концентрации, чем химический сдвиг протона гидроксильной группы спирта в тех же условиях.

8.4. В спектре ПМР раствора метанола в D_2O наблюдается один сигнал при δ 3,3 м.д., а в случае раствора в CCl_4 – два сигнала с соотношением интенсивностей 3:1. Объясните зависимость спектра метанола от растворителя и его чистоты (присутствие следов кислоты).

8.5. Спектр ПМР диэтиламина содержит (δ, м.д.): 0,8 (с); 1,0 (т) и 2,6 (кв). Сделайте отнесение сигналов. Каким образом можно надежно показать принадлежность сигнала к протону N–H группы? Как изменится спектр диэтиламина, если взять его метанольный раствор?

8.6. Объясните появление пяти резонансных сигналов в спектре ПМР ацетилацетона $CH_3–CO–CH_2–CO–CH_3$ (δ, м.д.): 1,8 (с); 2,0 (с) и 3,6 (с); 5,6 (с); 15,2 (уширенный синглет). Определите, каким протонам они соответствуют.

8.7. В спектре ПМР диметилформалида $H–CO–N(CH_3)_2$ наблюдаются два синглета от метильных групп. При повышении температуры эти два острых сигнала уширяются, сливаются, а при температуре около 165°С образуют один острый пик. Чем вызваны изменения в спектре ПМР вещества?

8.8. В спектре ЯМР ^{19}F 1,2-дифтортетрахлорэтана при комнатной температуре наблюдается один резонансный сигнал фтора, а при температуре -120°С наблюдаются два резонансных сигнала фтора. Объясните это и покажите, как будет изменяться вид спектра при изменении температуры от комнатной до -120°С.

8.9. Пробы абсолютированных спиртов дают спин-спиновое расщепление сигналов от протонов гидроксильных групп. Какое расщепление следует ожидать для первичных, вторичных и третичных спиртов? Чем объясняется тот факт, что для образцов разбавленных спиртов сигнал от протонов гидроксильных групп проявляется уширенным синглетом? Каким путем можно сдвинуть сигнал от протонов ОН-группы так, чтобы его можно было наблюдать в свободной от других сигналов области спектра ПМР?

8.10. Какая аминокислота в растворе D_2O дает в спектре ПМР один сигнал? Почему?

9 Задачи на установление строения соединений по брутто-формуле и спектрам ЯМР (^{1}H и ^{13}C)

9.1. Брутто-формула C6H14O и спектры на рис. 1 и 2.
9.2. Брутто-формула C10H14 и спектры на рис. 3 и 4.
9.3. Брутто-формула C9H12 и спектры на рис. 5 и 6.
9.4. Брутто-формула C9H12 и спектры на рис. 7 и 8.
9.5. Брутто-формула C6H14O и спектры на рис. 9 и 10.
9.6. Брутто-формула C4H8O и спектры на рис. 11 и 12.
9.7. Брутто-формула C8H10 и спектры на рис. 13 и 14.
9.8. Брутто-формула C8H10 и спектры на рис. 15 и 16.
9.9. Брутто-формула C8H6 и спектры на рис. 17 и 18.
9.10. Брутто-формула C6H12O2 и спектры на рис. 19 и 20.
9.11. Брутто-формула C9H11NO2 и спектры на рис. 21 и 22.
9.12. Брутто-формула C8H10 и спектры на рис. 23 и 24.

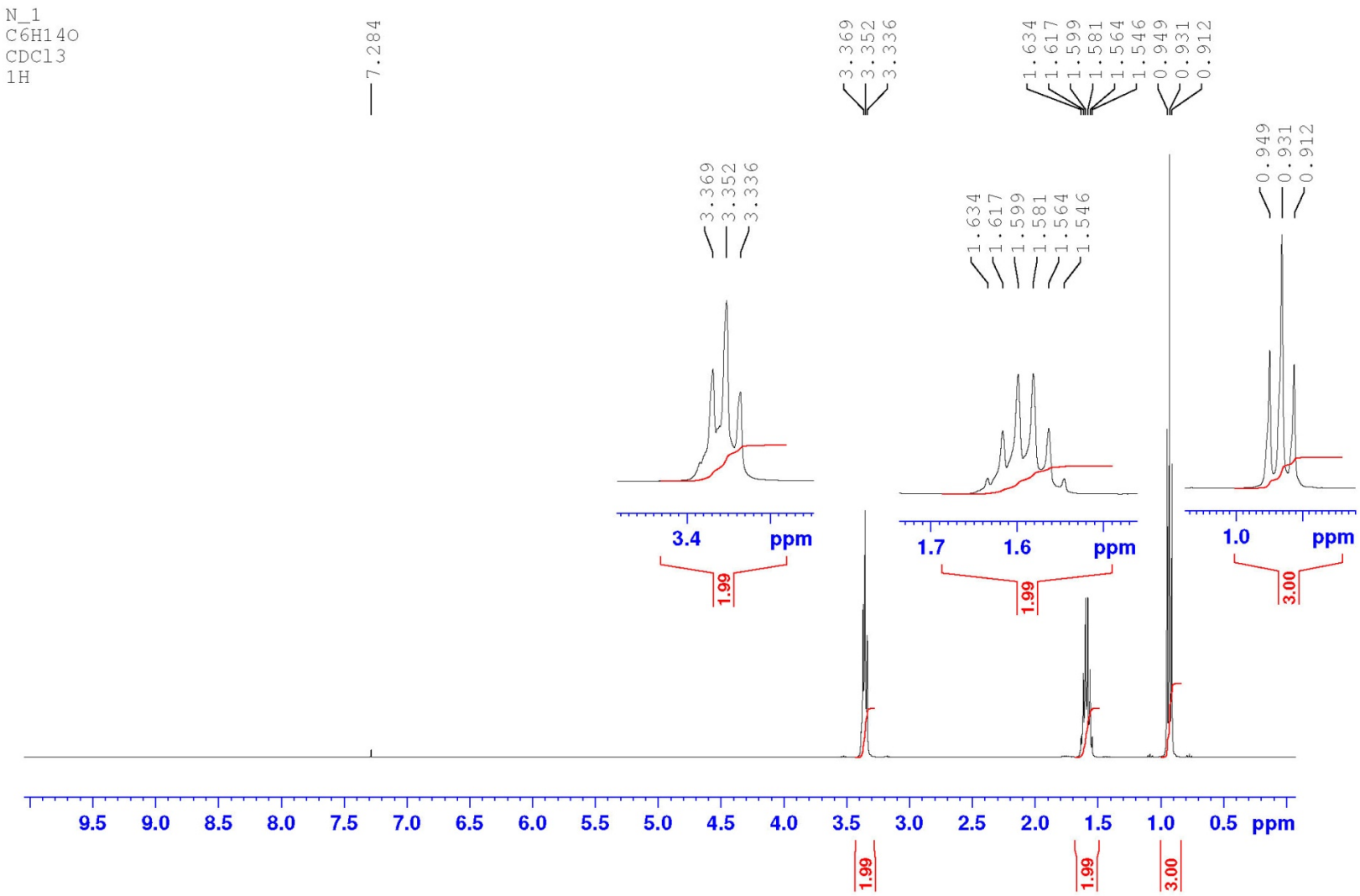


Рисунок 1 – C6H14O

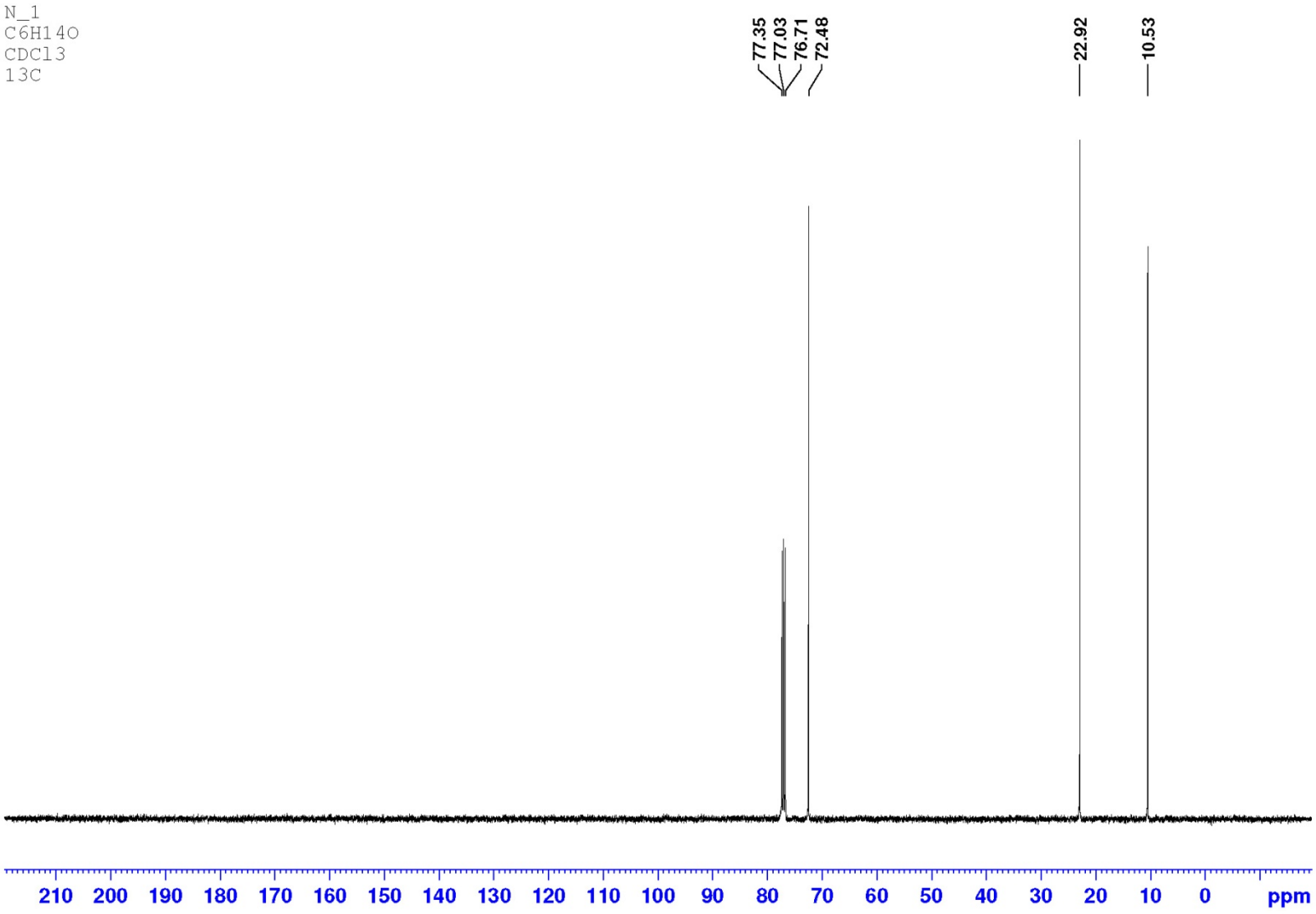


Рисунок 2 – C6H14O

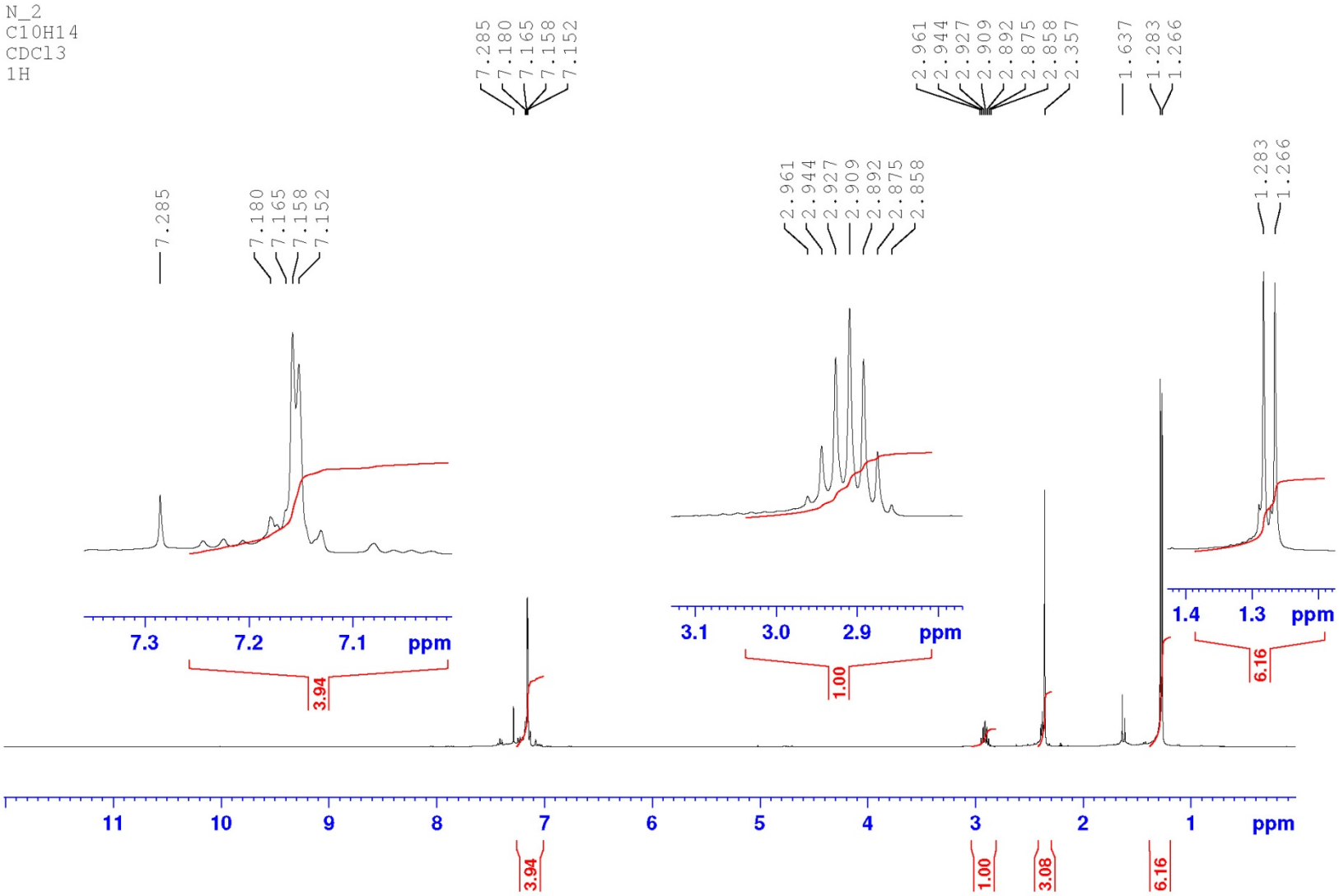


Рисунок 3 – C10H14

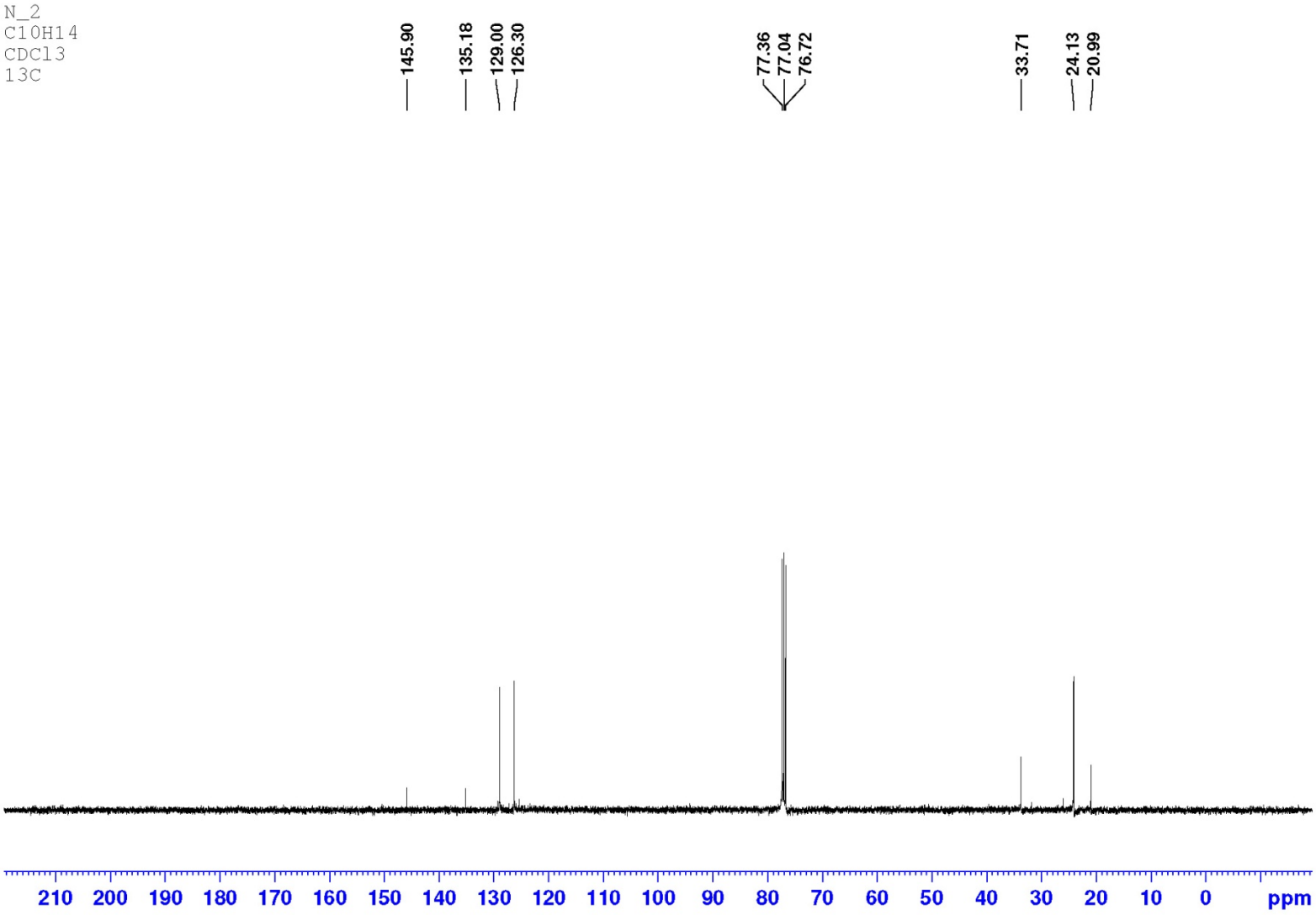


Рисунок 4 – C10H14

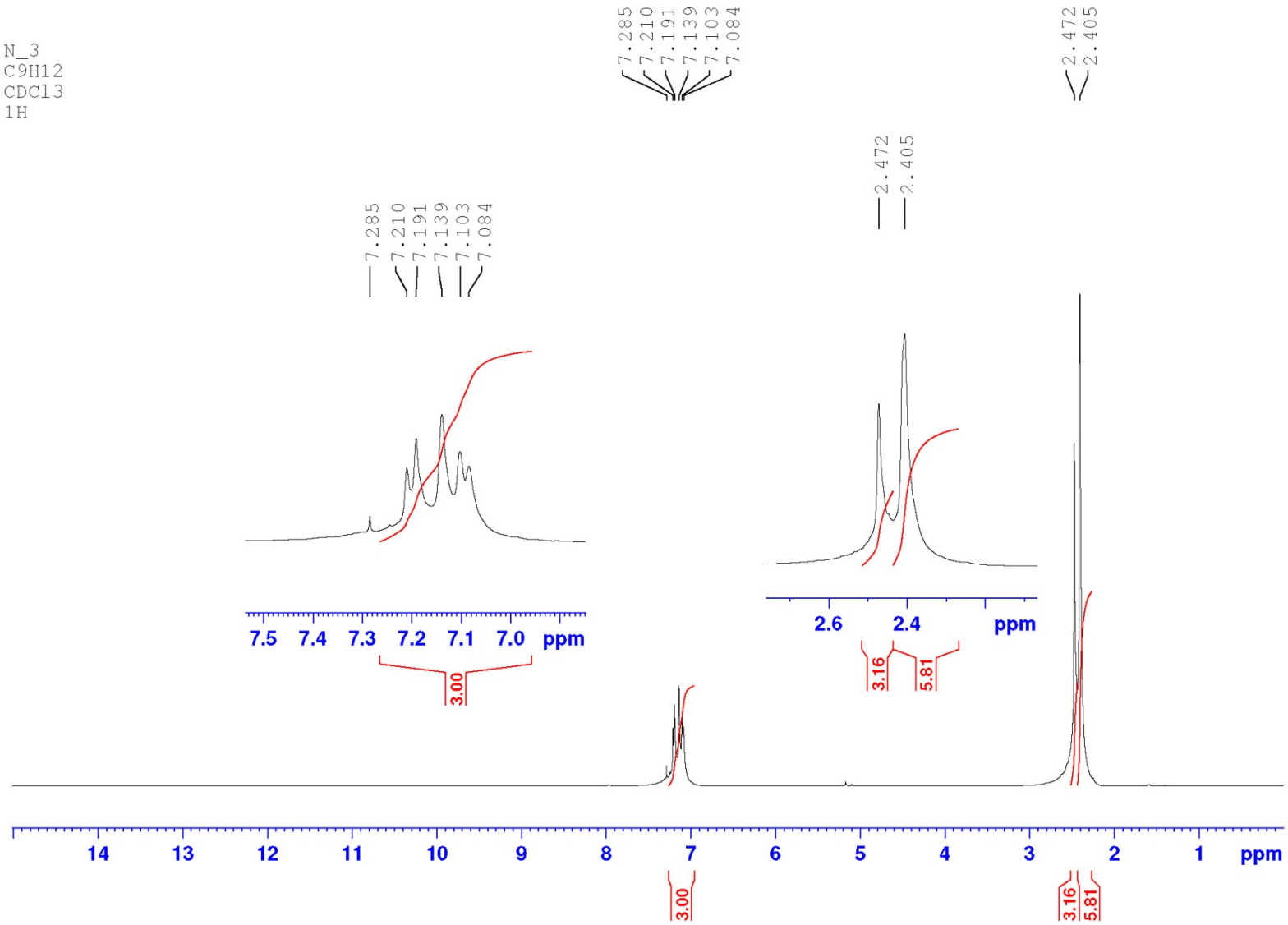


Рисунок 5 – C9H12

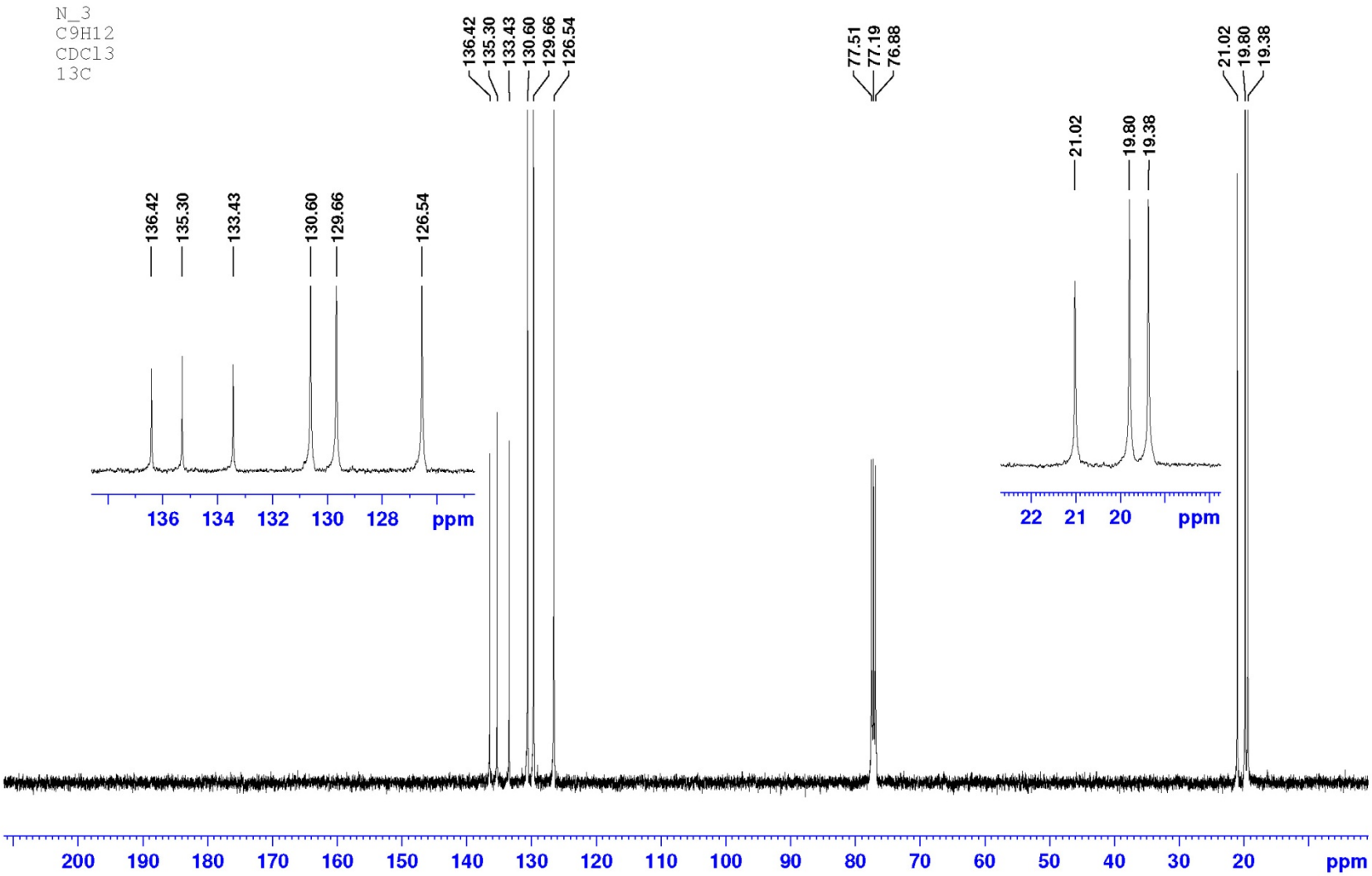


Рисунок 6 – C9H12

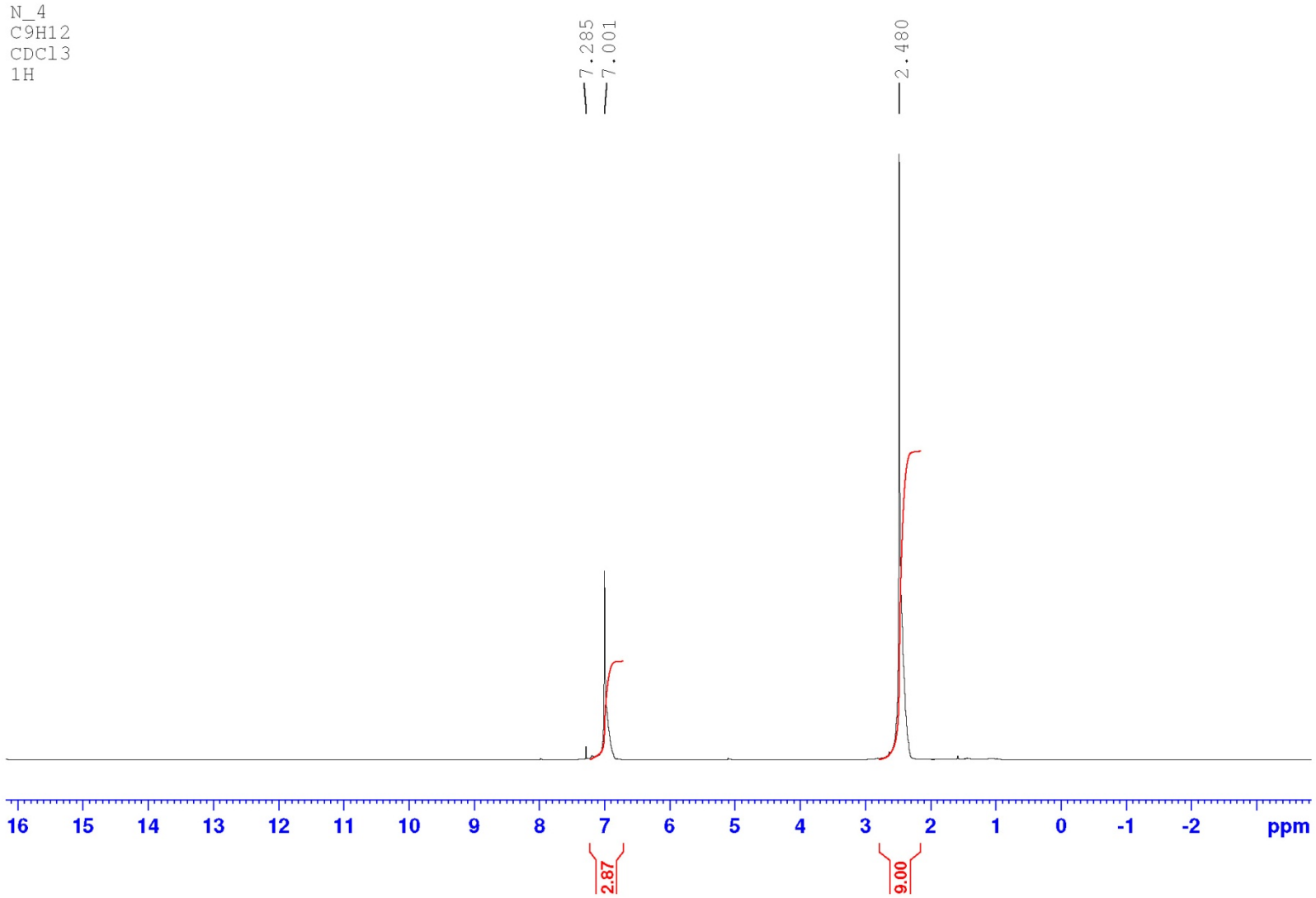


Рисунок 7 – C9H12

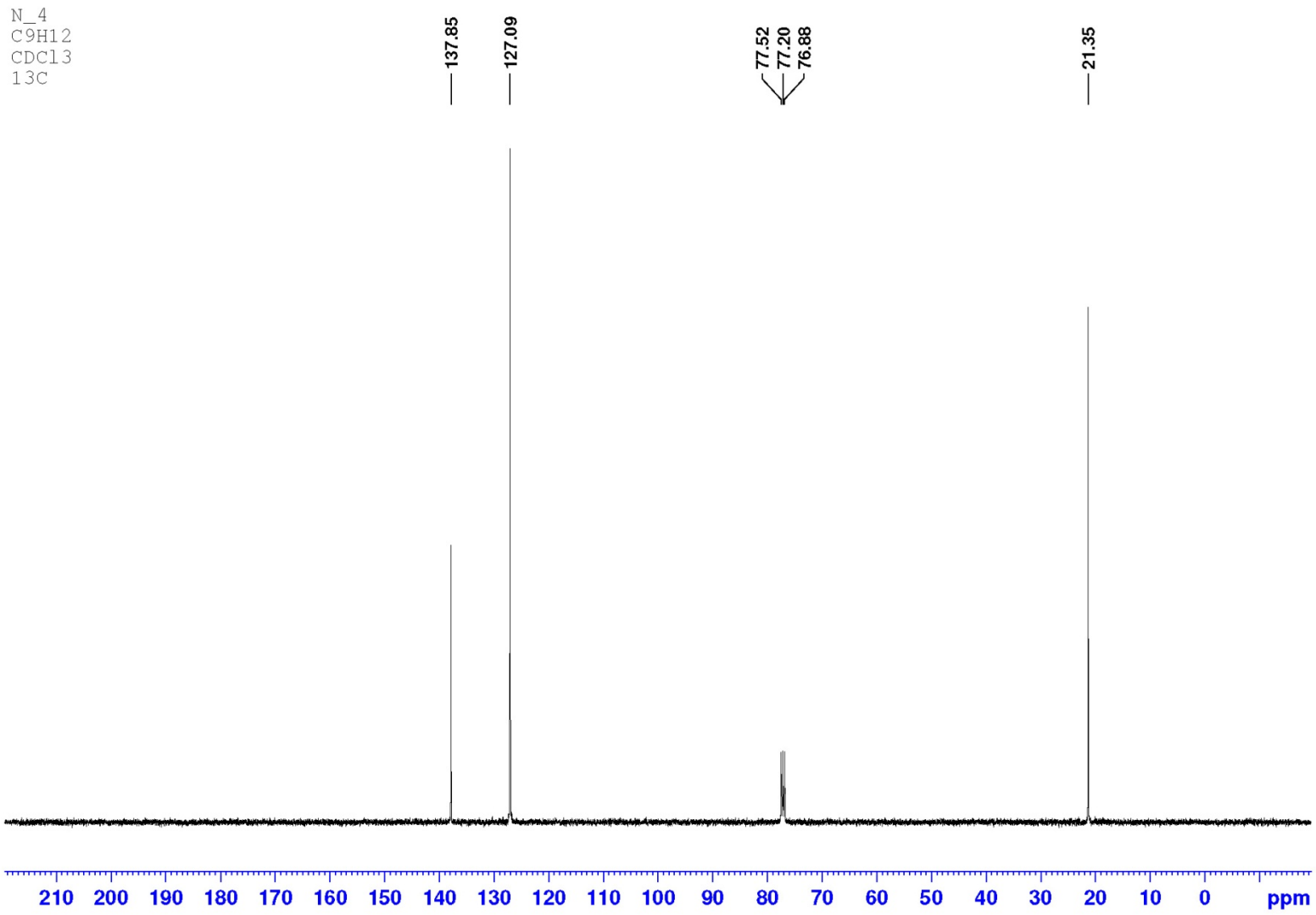


Рисунок 8 – C9H12

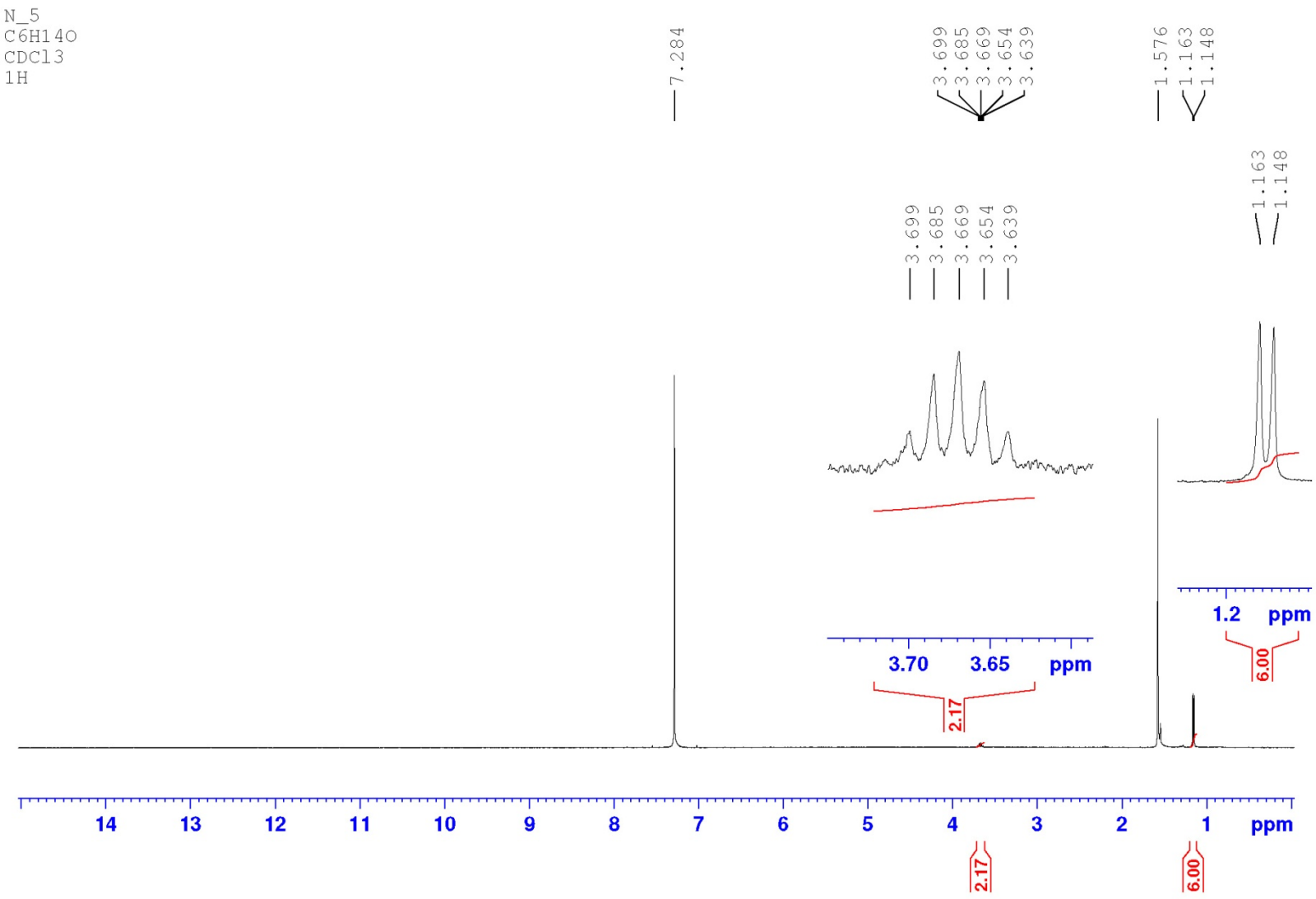


Рисунок 9 – C6H14O

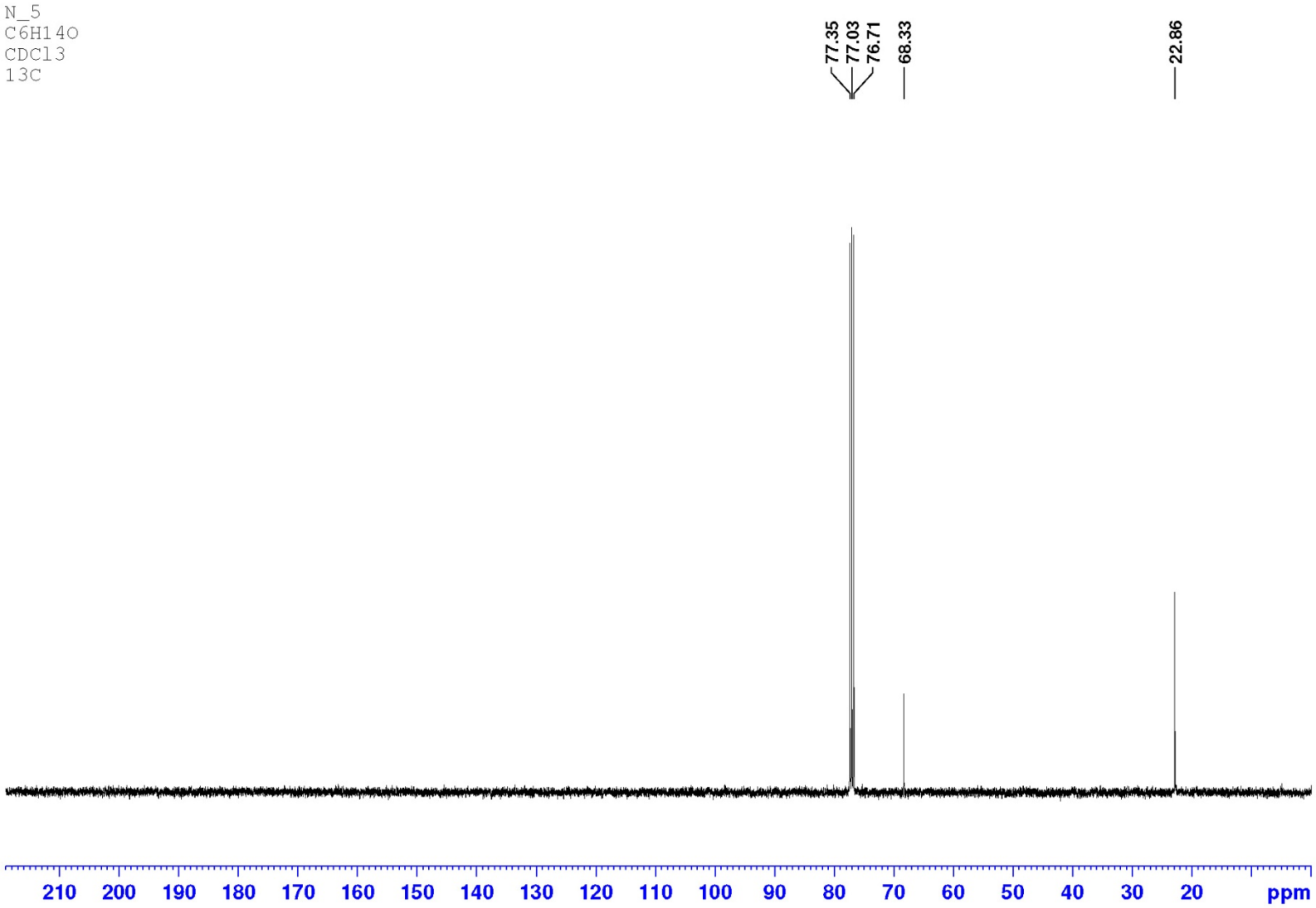


Рисунок 10 – C6H14O

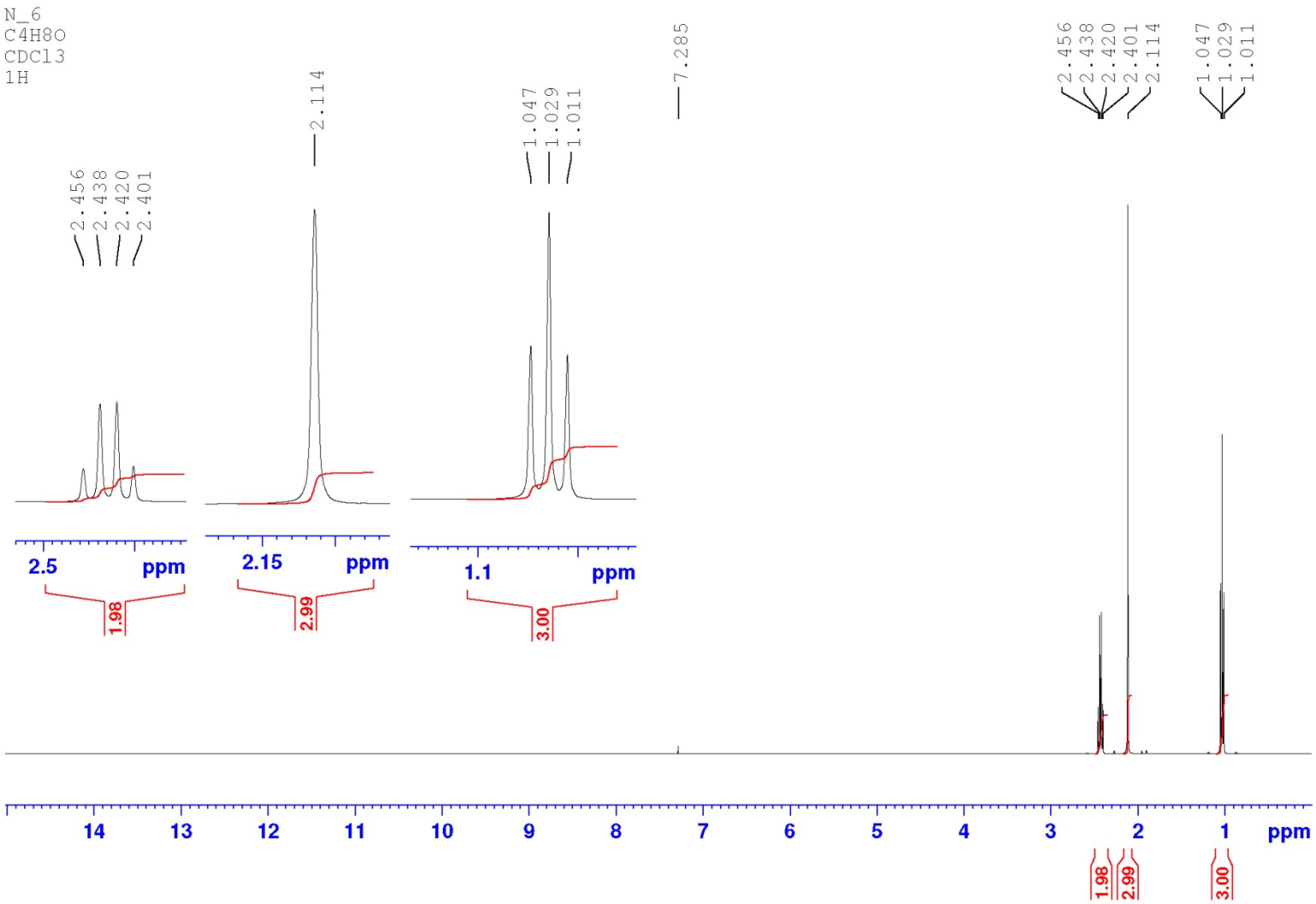


Рисунок 11 – C4H8O

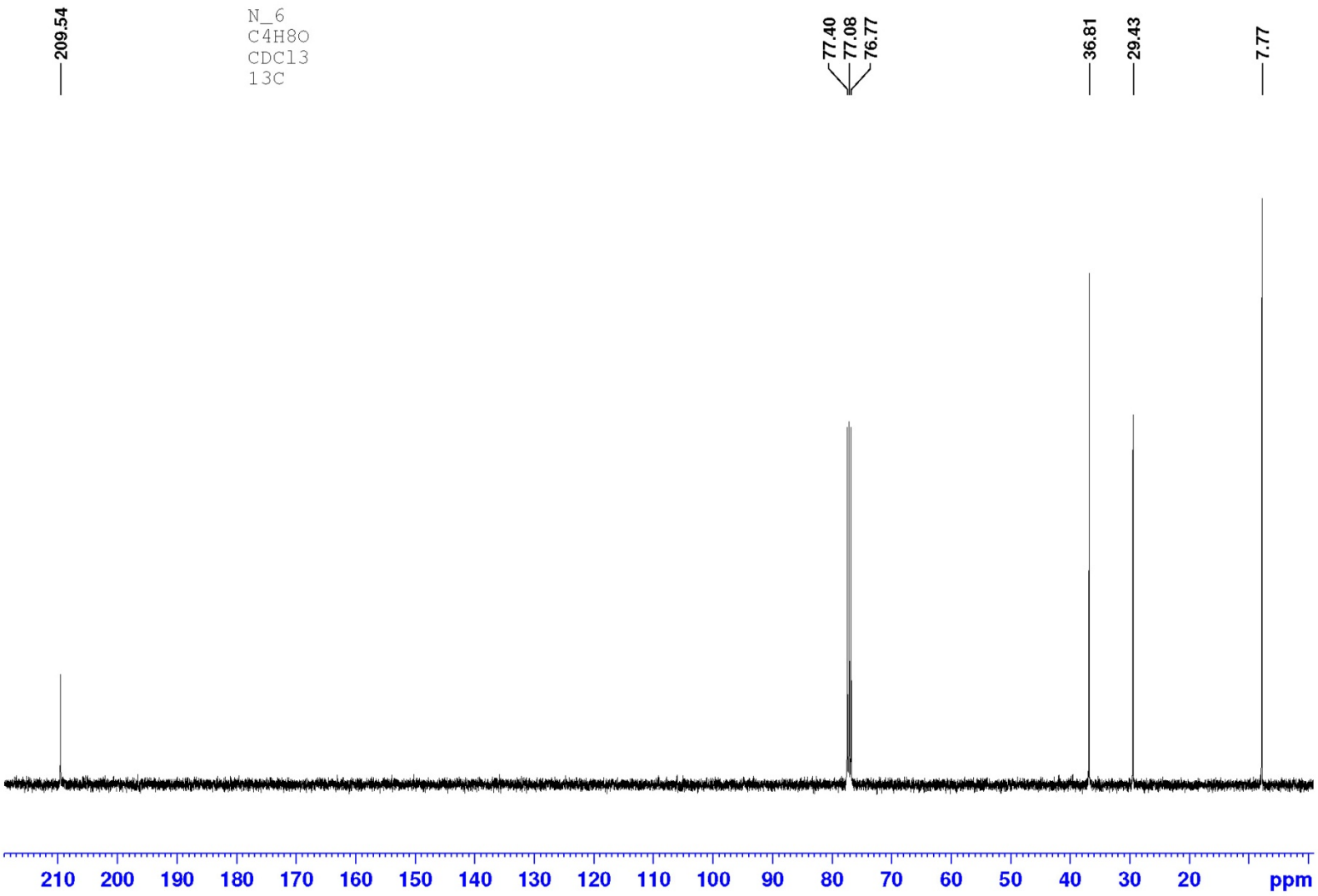


Рисунок 12 – C4H8O

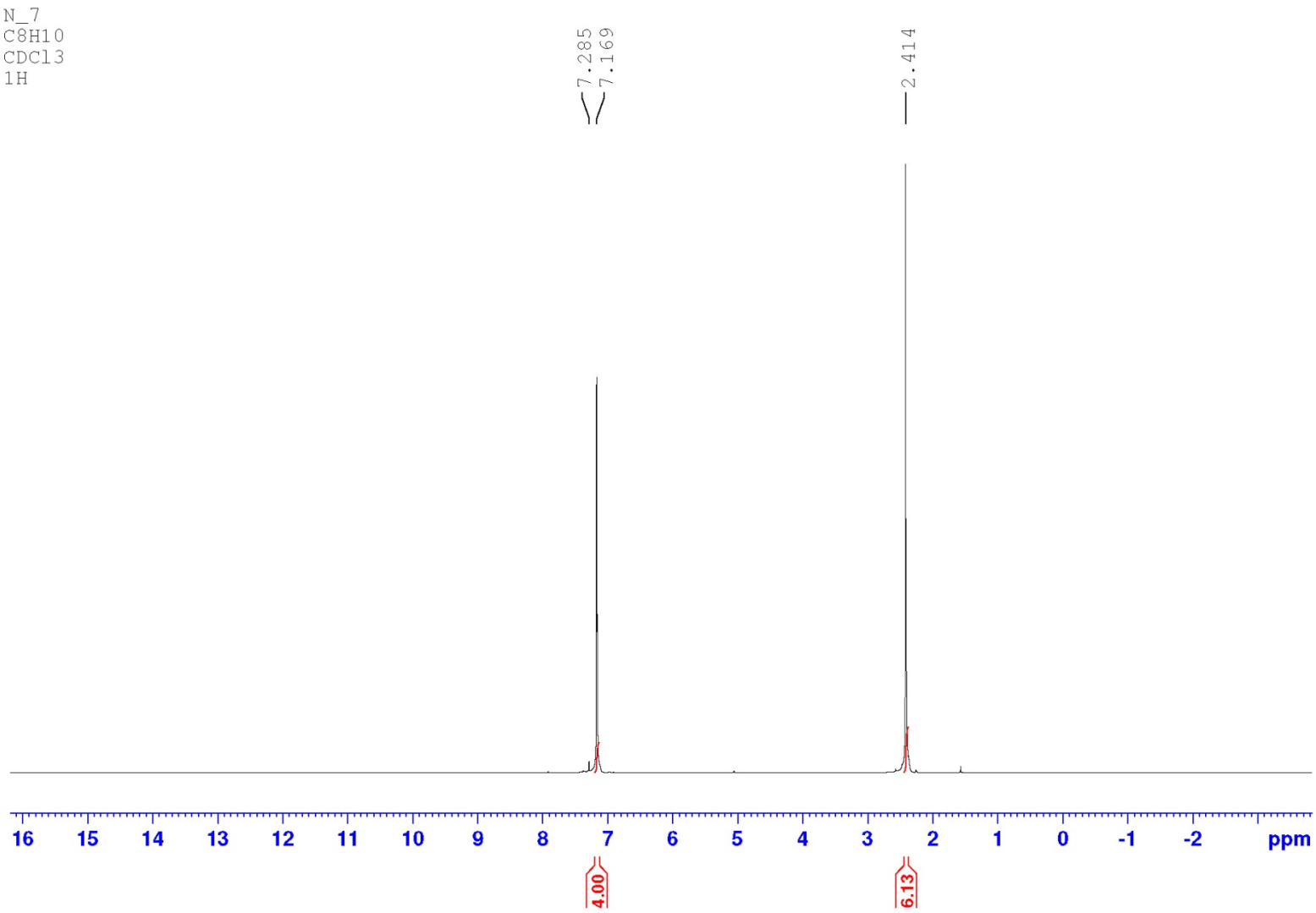


Рисунок 13 – C8H10

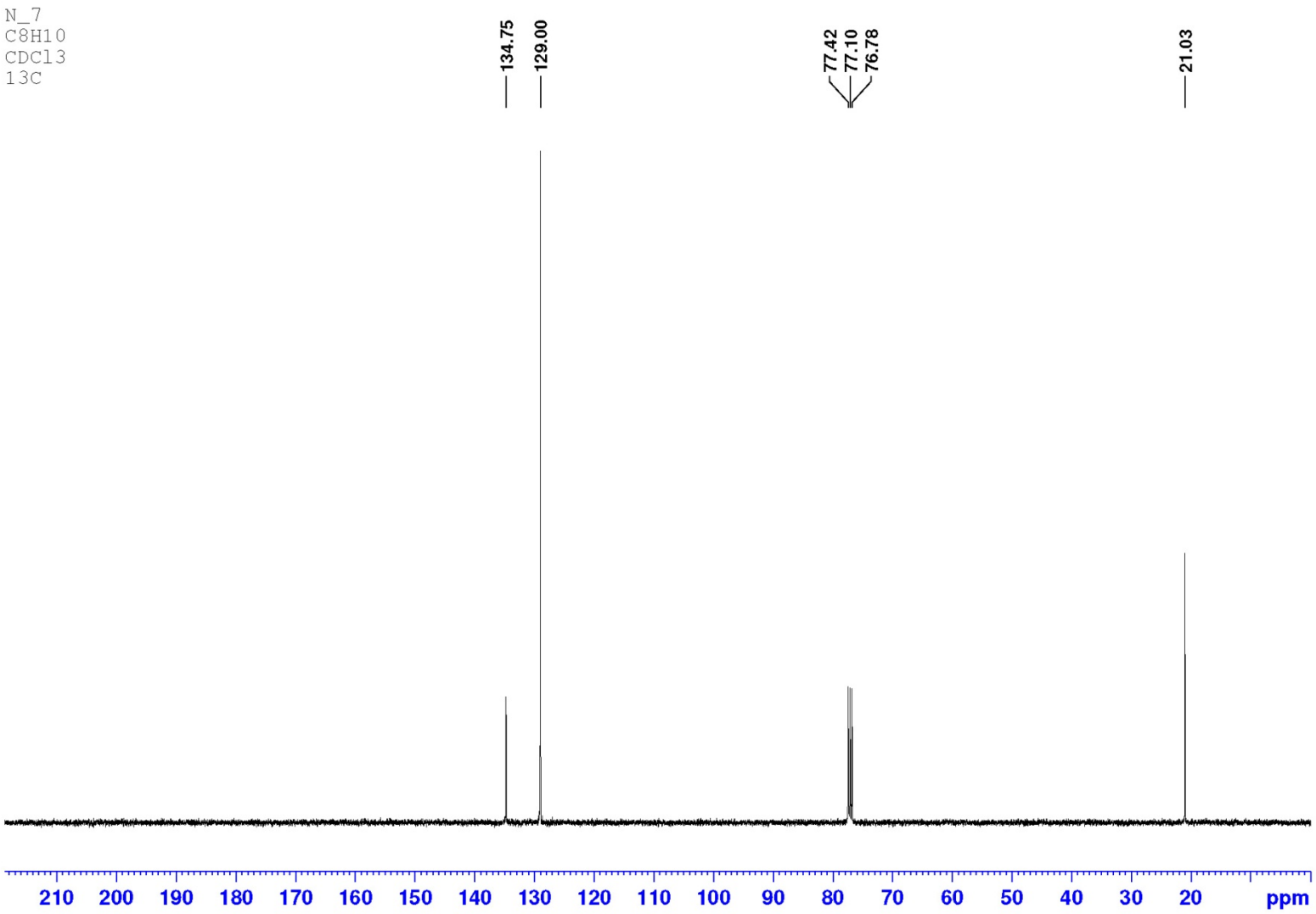


Рисунок 14 – C8H10

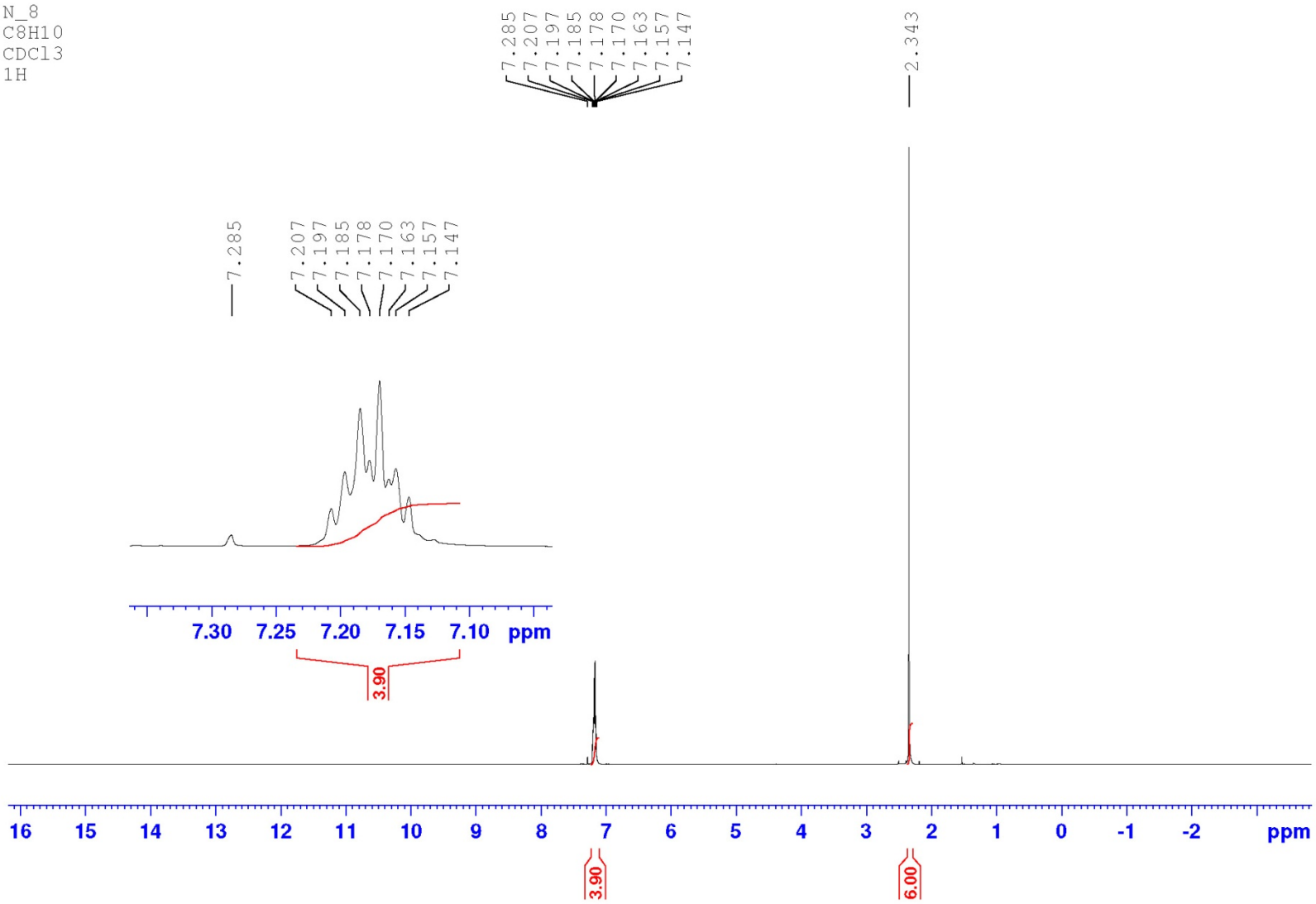


Рисунок 15 – C8H10

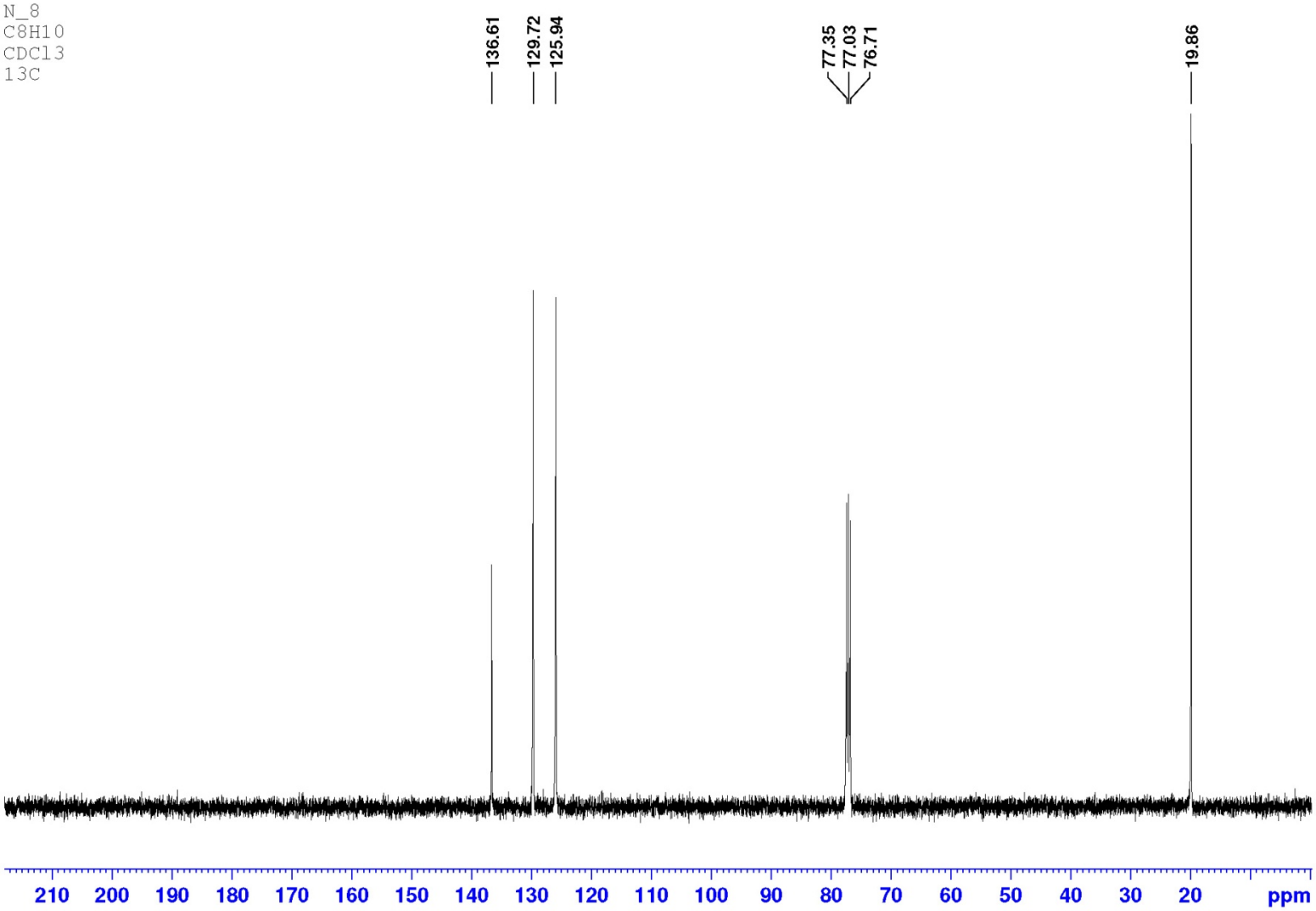


Рисунок 16 – C8H10

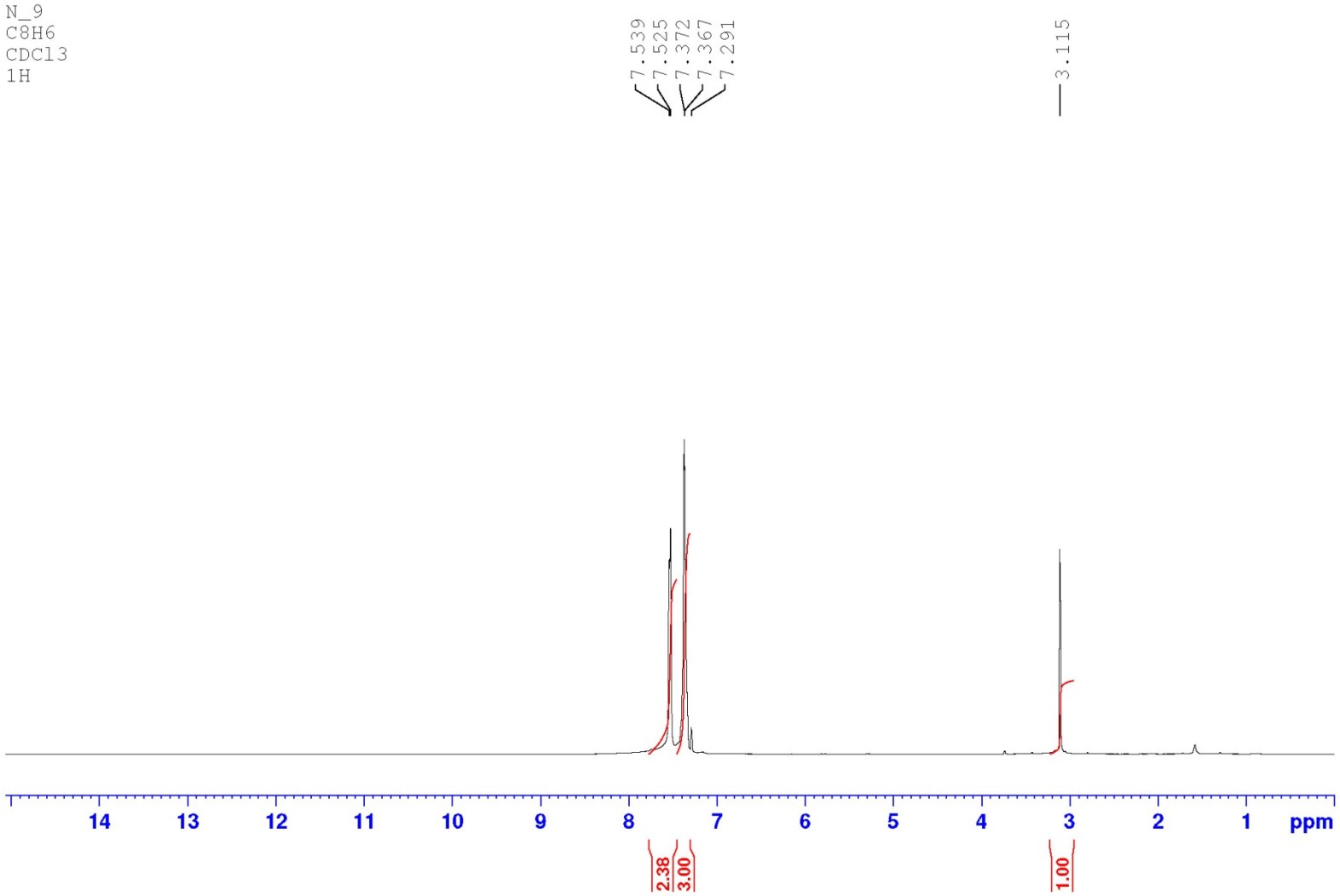


Рисунок 17 – C8H6

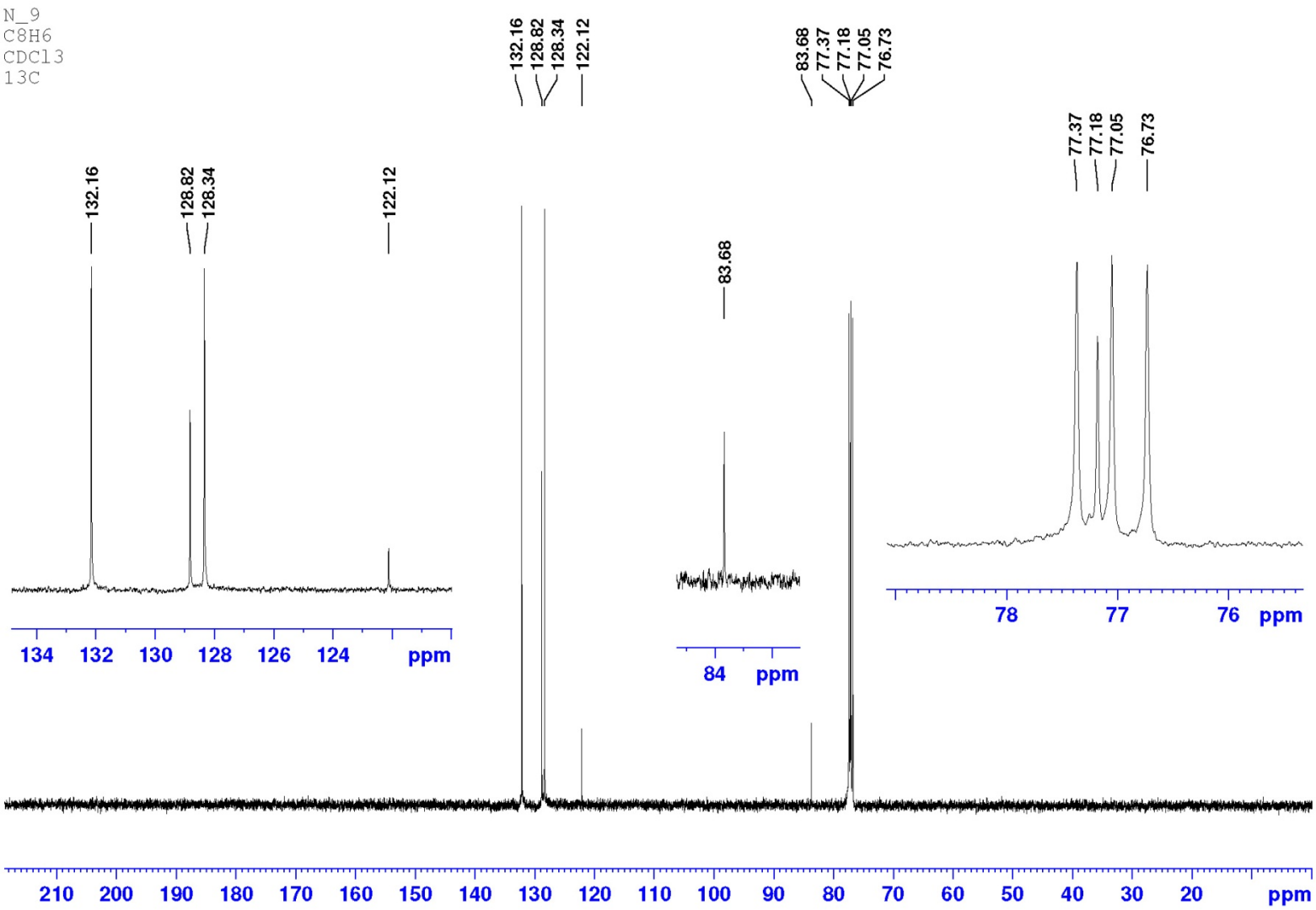


Рисунок 18 – C8H6

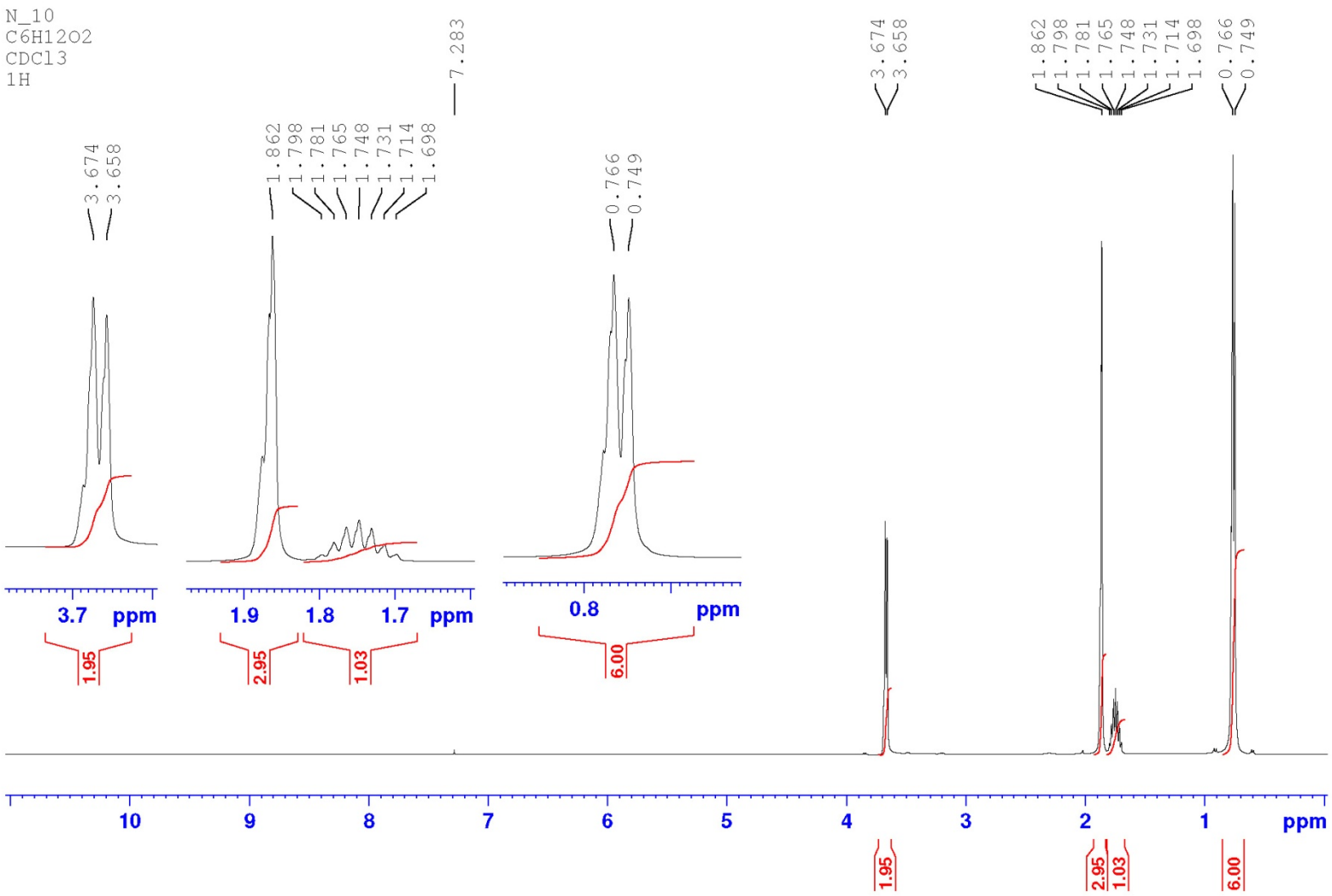


Рисунок 19 – C6H12O2

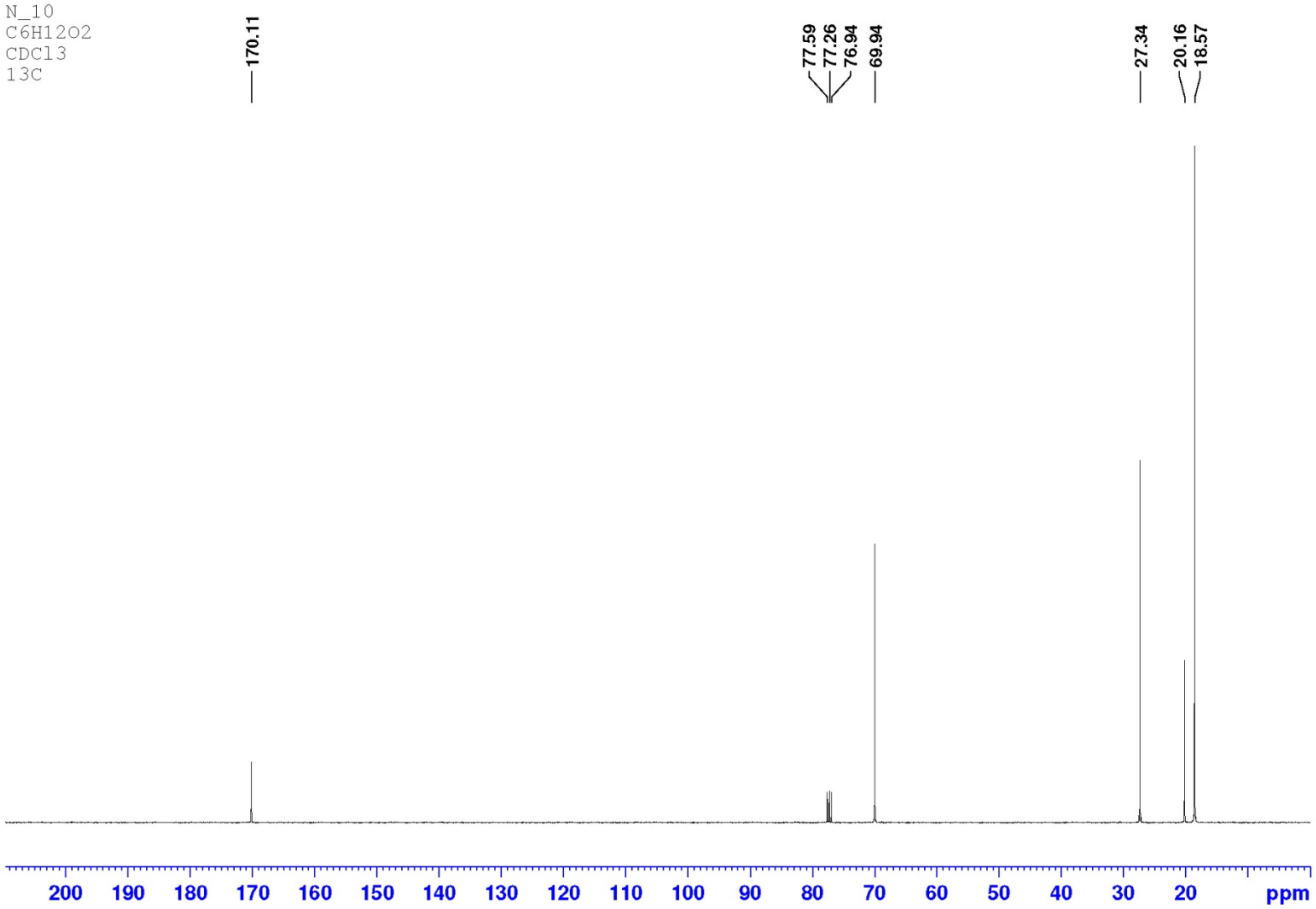


Рисунок 20 – C6H12O2

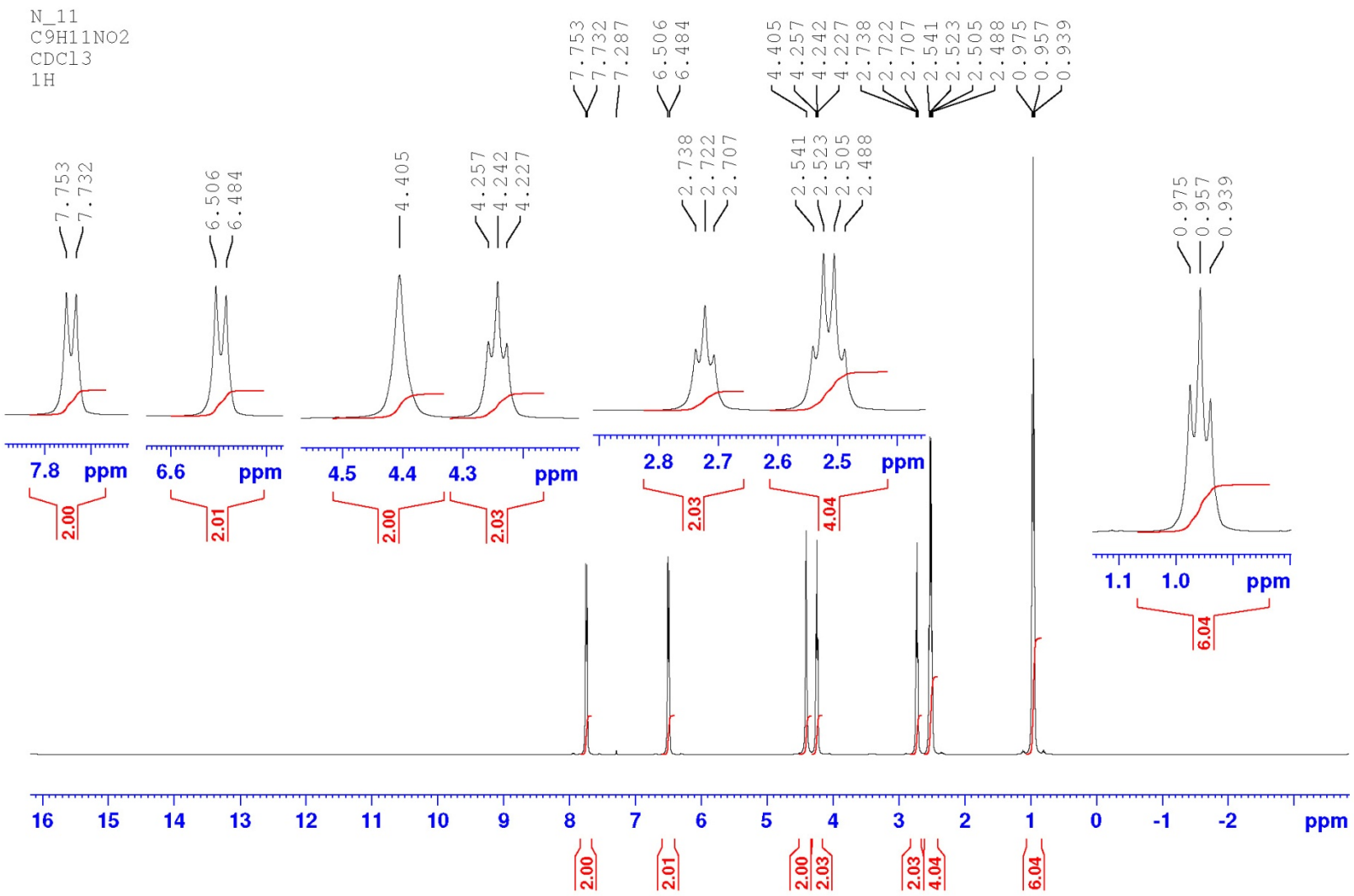


Рисунок 21 – C9H11NO2

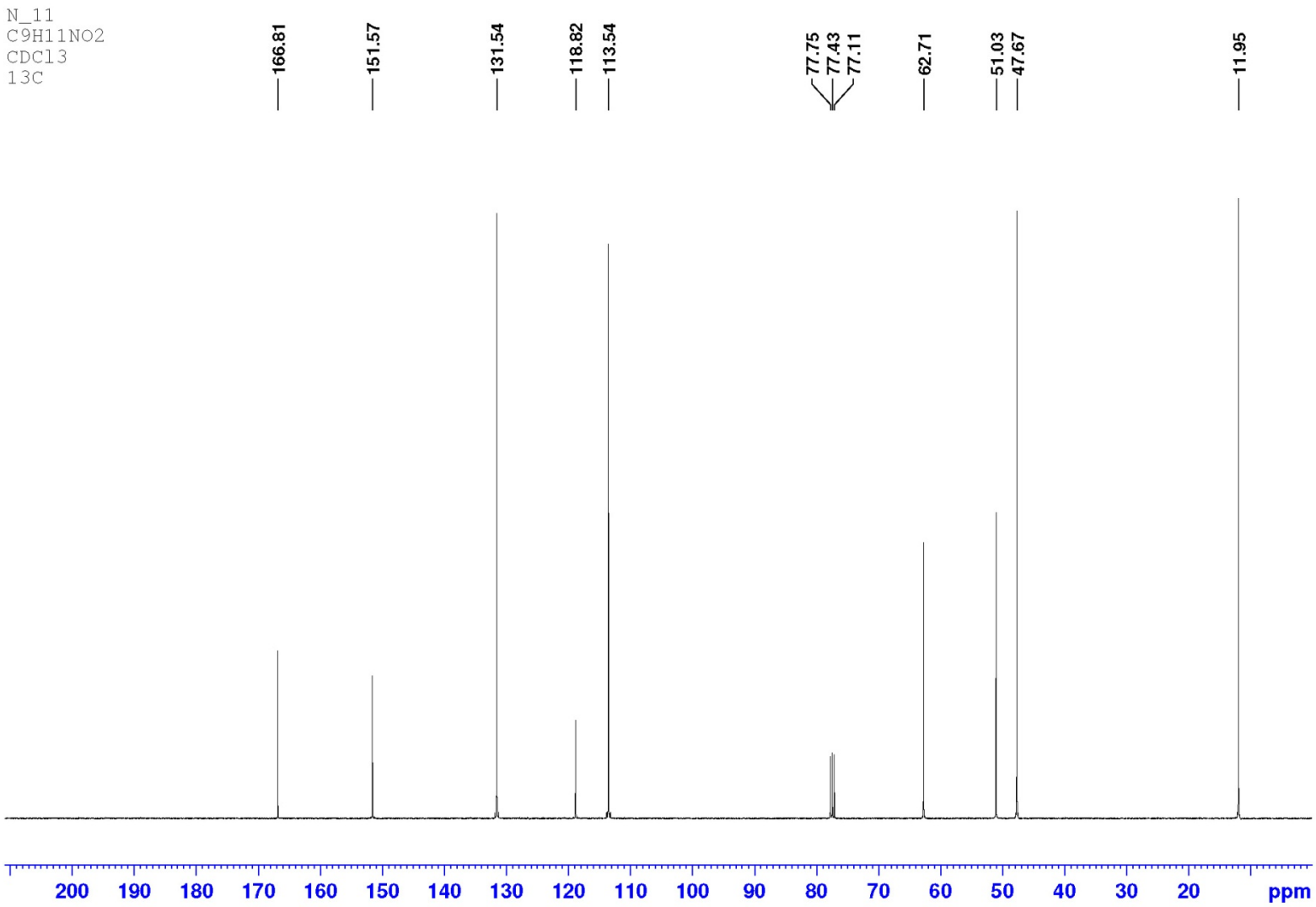


Рисунок 22 – C9H11NO2

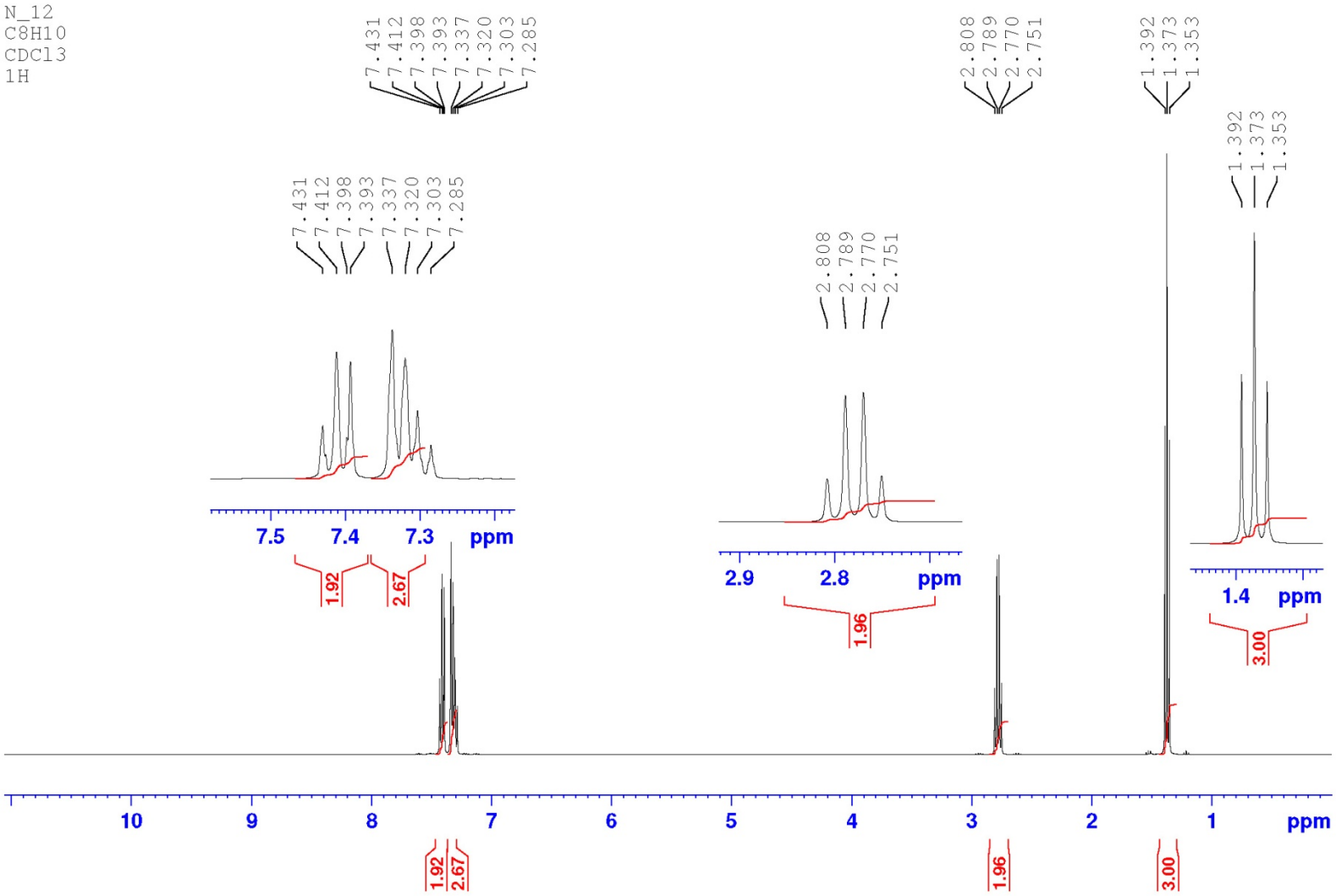


Рисунок 23 – C8H10

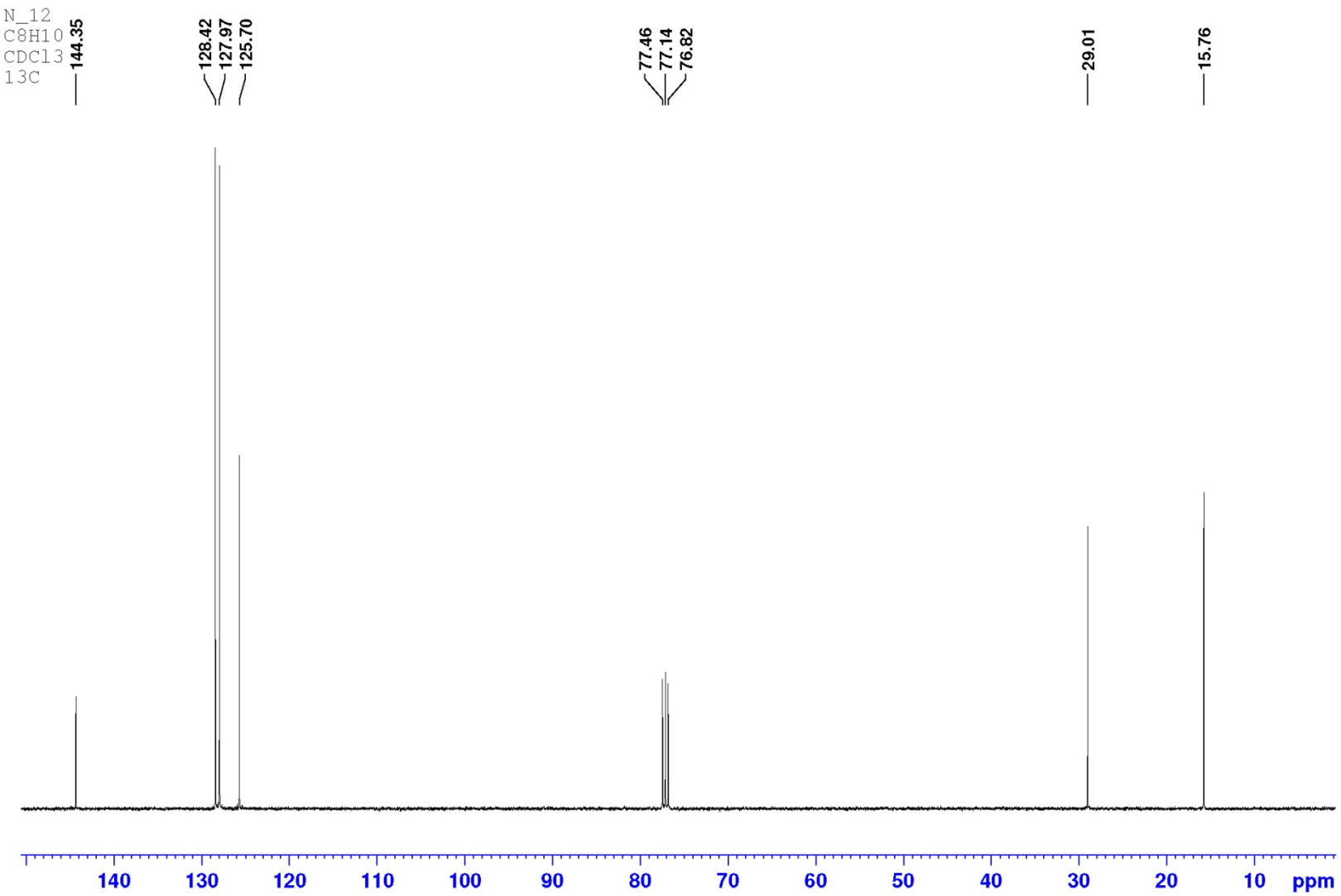


Рисунок 24 – C8H10

10 ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Характеристики некоторых ядер

Изотоп (*-радио-активный)	Спин в единицах h/2π	Природное содержание, %	Магнитный момент в ядерных магнетонах, eh/4π Мс	Частота ЯМР в поле 10кГц, МГц	Относительная чувствительность (при равном числе ядер в постоянном поле Но)	Электрический квадруплетный момент, $e \cdot 10^{-24}$ см^2
^{1}H	1/2	99,98	2,7927	42,577	1,000	–
^{2}H	1	0,02	0,8574	6,536	0,0096	0,0028
^{3}H*	1/2	–	2,9788	45,414	1,21	–
^{6}Li	1	7,43	0,8219	6,265	0,0085	0, 0046
^{7}Li	3/2	92,57	3,2560	16,547	0,2940	-0,0420
^{11}B	3/2	81,17	2,6880	13,660	0,1650	0,0355
^{12}C	0	98,89	–	–	–	–
^{13}C	1/2	1,11	0,7022	10,705	0,0159	–
^{14}N	1	99,64	0,4036	3,076	0,0010	0,0200
^{15}N	1/2	0,36	-0,2830	4,315	0,0010	–
^{16}O	0	99,97	–	–	–	–
^{17}O	5/2	0,03	-1,8930	5,772	0,0290	-0,0040
^{19}F	1/2	100	2,6273	40,055	0,8340	–
^{29}Si	1/2	4,70	-0,5548	8,460	0,0785	–
^{31}P	1/2	100	1,1305	17,235	0,0664	–
^{32}S	0	95,02	–	–	–	–
^{33}S	3/2	0,75	0,6427	3,266	0,0023	-0,064
^{34}S	0	4,21	–	–	–	–
^{35}S*	3/2	–	1,0000	5,080	0,0085	0,045
^{35}Cl	3/2	75,40	0,8209	4,172	0,8209	-0,0797
^{36}Cl*	2	–	1,2838	4,893	0,0121	-0,0168
^{37}Cl	3/2	24,60	0,6833	3,472	0,0027	-0,0621
^{10}B	3	18,83	-1,1774	4,575	0,0199	

Таблица 2

Химические сдвиги некоторых растворителей, используемых в спектроскопии ЯМР

Растворитель		$T_{кип.}$, С°	$T_{пл.}$, С°	Химические сдвиги, ТМС, м.д.	
Название	Формула			δ^1H	$\delta^{13}C$
Тетрахлорид углерода	CCl_4	76,8	-22,8	–	95,99
Сероуглерод	CS_2	46,3	-111,5	–	192,8
Хлороформ	$CHCl_3$	61,3	-63,5	7,27	77,17
Хлороформ-d	$CDCl_3$			–	76,91
Диметилсульфоксид	CH_3SOCH_3	189	18,4	2,58	40,48
Диметилсульфоксид-d_6	CD_3SOCD_3			–	39,56
Ацетонитрил	CH_3CN	82	-45,7	1,95	0,3(CH_3); 117,2(CN)
Ацетон	CH_3COCH_3	56,5	-95	2,05	30,43(CH_3); 204,1(CO)
Ацетон-d_6	CD_3COCD_3			–	29,22(CH_3)
Дихлорметан	CH_2Cl_2	40,1	-95,5	5,35	54,02
Дихлорметан-d_2	CD_2Cl_2			–	53,61
1,4-Диоксан	$C_4H_8O_2$	101,5	12	3,68	67,4
Циклогексан	C_6H_{12}	81,4	6,5	1,43	27,51
Циклогексан-d_{12}	C_6D_{12}			–	26,06
Бензол	C_6H_6	80,1	5,5	7,27	128,53
Бензол-d_6	C_6D_6			–	127,96
Вода	H_2O	100	0,0	4,8	–
Трифторуксусная кислота	CF_3COOH	72,4	-15,3	11,6	
Метанол	CH_3OH	64,7	-97,8	3,38(CH_3); 4,75(OH)	49,3
Метанол-d_4	CD_3OD			–	47,1

Таблица 3

Химические сдвиги протонов

Положение в молекуле	δ, м.д.	Положение в молекуле	δ, м.д.	Положение в молекуле	δ, м.д.	Положение в молекуле	δ, м.д.
–CH_3		**–CH_2–**		**>CH**		**Функциональные группы**	
R–**CH_3**	0,8-1,0	R–**CH_2**–R	1,3-1,5	R_3**CH**	1,5-1,6	R–**OH**	1,0-5,5
R_2C=CH–**CH_3**	1,7-2,0	R_2C=CH–**CH_2**–R	1,9-2,4	R_2C=**CH**–R	5,5-5,9	C_6H_5–**OH**	4,0-12,0
C_6H_5–**CH_3**	2,2-2,4	Циклопропан (**CH_2**)	0,2	R_2C=CR–**CH**R_2	2,9-3,5	R–CH=CH–**OH**	15,0-18,0
R–C≡C–**CH_3**	2,0	Циклоалканы (n>4)(**CH_2**)	1,4-1,9	C_6H_5–**H**	6,5-8,5	R–**C(O)H**	9,0-10,0
R–O–**CH_3**	3,3-3,7	R_2C=**CH_2**	4,6-5,5	R–C≡**CH**	2,3-3,0	R–COO**H**	10,0-13,0
C_6H_5–O–**CH_3**	3,7-3,9	R–**CH_2**–C_6H_5	2,5-3,0	R_2**CH**– CH_2Cl	1,6-1,9	R–**SH**	1,2-1,6
R–CO–**CH_3**	2,1	R–**CH_2**–OH	3,4-4,0	R_2**CH**– O–R	3,7-4,1	$C_{ар}$–**SH**	3,0-4,0
CH_3–COOH	2,3	R–**CH_2**–O–R	3,5-3,9	R_2**CH**– CO–R	2,5		
CH_3–COOR	2,3	R–**CH_2**–CO–R	2,0-2,8	R_2**CH**– COOH	2,4		
R–COO**CH_3**	3,7	R–**CH_2**–COOH	2,0-2,6	R_2**CH**– COOR	2,4		
CH_3–CH_2Cl	1,5	R–**CH_2**–COOR	2,0-3,0	R–COO–**CH**R_2	4,3		
CH_3–Cl	3,1	R–COO–**CH_2**R	3,6-4,5	R_2**CH**Cl	4,0-4,2		
CH_3–Br	2,7	циклопентадиен (**CH_2**)	6,4	R–**CH** Cl_2	5,6-5,9		
CH_3–I	2,2	R–**CH_2**–CH_2Cl	1,7	–S– **CH**R_2	3,5		
CH_3–S–	3,1	R–**CH_2**–Cl	3,4-3,8	>N–**CH**R_2	2,9		
>N–**CH_3**	2,2	R–**CH_2**–Br	3,4-3,6	n-бензохинон (CH)	6,8-6,9		
CH_3–CN	2,0	R–**CH_2**–I	3,0-3,4				
		C_6H_5–**CH_2**–Cl	4,5				
		–S–**CH_2**–R	3,3				
		R–**CH_2**–NO_2	4,2-4,5				

Таблица 4

Эффективные вклады экранирования алифатических протонов заместителями в α- и β- положениях (м.д.)

Заместитель[1]	CH_3–группа (δ°=0,87)		CH_2–группа (δ°=1,20)		CH–группа (δ°=1,55)	
	α	β	α	β	α	β
–Alk	0	0	0	0	0	0
–Ar	1,40±0,03	0,35±0,03	1,45±0,03	0,53±0,03	1,33	0,02
–CR=CR'R"	0,78±0,05	0,13±0,07	0,75	0,10	0,93±0,14	0,10
–CH=CH–CR=X	1,08±0,08					
–CR'"=O	1,23±0,08	0,18	1,05±0,10	0,31±0,05	1,05	0,09
–C≡C–R	0,93	0,24	0,93±0,05	0,20±0,07	0,43	0,18
–C≡N	1,11	0,40	1,20±0,10	0,44±0,09	1,17	
–NRR'	1,30±0,05	0,13±0,05	1,33±0,13	0,13±0,09	1,33	
$–NO_2$	3,41	0,68±0,04	3,10±0,10	0,56±0,11	2,95	
–OH	2,50	0,33±0,05	2,3±0,03	0,13±0,03	2,20±0,10	0,12
–OAlk	2,43±0,03	0,33±0,05	2,35±0,10	0,15±0,03	2,00	
–OAr	2,88±0,10	0,45±0,06	3,67±0,06	0,28	2,45	
–OCR"=O	2,88±0,08	0,38±0,08	2,98±0,10	0,43±0,03	3,43	
–F	3,43	0,49±0,04	3,14	0,22	3,05	
–Cl	2,13	0,63±0,05	2,30±0,08	0,53±0,08	2,55±0,10	0,03
–Br	1,80	0,83±0,03	2,18±0,08	0,60±0,08	2,68±0,10	0,25
–I	1,28	1,03±0,03	1,95±0,05	0,58±0,05	2,75±0,01	0,38
–SR	1,21	0,48±0,04	1,05±0,13	0,36	0,88	

[1] R,R',R"=H, алкил; R'"=H, алкил, арил, OR, Cl; X=C,O

Таблица 5

Эффективные вклады экранирования протонов для замещенных этиленов (м.д.)

Заместитель *	*гем*	*цис*	*транс*	Заместитель	*гем*	*цис*	*транс*
–H	0	0	0	–COOR (сопряж.)	0,68	1,02	0,33
–Алкил	0,44	-0,26	-0,29	–HCO	1,03	0,97	1,21
–Циклоалкил	0,71	-0,33	-0,30	$–NR_2C=O$	1,37	0,93	0,35
$–CH_2OH$, $–CH_2I$	0,67	-0,02	-0,07	–ClC=O	0,10	1,41	0,99
$–CH_2S$	0,53	-0,15	-0,15	–OR (R алиф.)	1,18	-1,06	-1,28
$–CH_2Cl$, $–CH_2Br$	0,72	0,12	0,07	–OR (R сопряж.)	1,14	-0,65	-1,05
$–CH_2NH_2$	0,66	-0,05	-0,23	–OCOR	2,09	-0,40	-0,67
$–CH_2Ar$	1,02	-0,32	-0,35	–Арил	1,35	0,37	-0,10
$–CH_2CR=X$ (O,N)	0,66	-0,11	-0,09	–F	1,54	-0,40	-1,02
–C≡C–	0,50	0,35	0,10	–Cl	1,00	0,19	0,03
–C≡N	0,23	0,78	0,58	–Br	1,04	0,40	0,55
–C=C (изолир.)	0,98	-0,04	-0,21	–I	1,11	0,78	0,85
–C=C (сопряж.)	1,26	0,08	-0,01	$–NO_2$	2,08	1,57	
–RCO (кетоны изолир.)	1,10	1,13	0,81	$–NR_2$ (R алиф.)	0,69	-1,19	-1,31
–RCO (кетоны сопряж.)	1,06	1,01	0,95	$–NR_2$ (R сопряж.)	2,30	-0,73	-0,81
–COOH (изолир.)	1,00	1,35	0,74	–SR	1,00	-0,24	-0,04
–COOH (сопряж.)	0,69	0,97	0,39	$–SO_2$	1,58	1,15	0,95
–COOR (изолир.)	0,84	1,15	0,56				

Таблица 6

Эффективные вклады экранирования протонов в производных бензола (м.д.)

Заместитель	*орто*	*мета*	*пара*	Заместитель	*орто*	*мета*	*пара*
NO_2	0,95	0,17	0,33	$C(CH_3)_3$	0,1	-0,10	-0,24
CHO	0,58	0,21	0,27	CH_2OH	-0,1	-0,1	-0,1
COCl	0,83	0,16	0,3	CH_2NH_2	0,0	0,0	0,0
COOH	0,8	0,14	0,2	F	-0,30	-0,02	-0,22
$COOCH_3$	0,74	0,07	0,2	Cl	0,02	-0,06	-0,04
$COCH_3$	0,64	0,09	0,3	Br	0,22	-0,13	-0,03
CN	0,27	0,11	0,30	I	0,40	-0,26	-0,03
C_6H_5	0,18	0,00	0,08	OCH_3	-0,43	-0,09	-0,37
CCl_3	0,8	0,2	0,2	$OCOCH_3$	-0,21	-0,02	–
$CHCl_2$	0,1	0,06	0,1	OH	-0,50	-0,14	-0,4
CH_2Cl	0,00	0,01	0,0	$n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3$	-0,26	-0,05	–
CH_3	-0,17	-0,09	-0,18	NH_2	-0,75	-0,24	-0,63
CH_2CH_3	-0,15	-0,06	-0,18	SCH_3	-0,03	0,0	–
$CH(CH_3)_2$	-0,14	-0,09	-0,18	$N(CH_3)_2$	-0,60	-0,10	-0,62

Таблица 7

Константы спин-спинового взаимодействия протонов, Гц[1]

Соединение	Система	Геминальные $J_{H^1H^1}$	Вицинальные $J_{H^1H^2}$	Дальние $J_{H^1H^3}$ и др.
Алканы	$C^3H–C^2H–C^1H^1H$	-4÷-15(-13)	6 ÷8 (7)	0÷1 (0)
Циклоалканы				
n=3		-0,5÷-9,5 (-7)	цис 7÷12 (10) транс 3÷ 8 (4)	
n=4		-12÷-15(-13)	цис 6÷11 транс 6÷11	
n=5		-12÷-15(-13)	цис 0÷7 транс 0÷7	
n=6		-11÷-15(-13)	акс.-акс 5÷14 (9)	
			акс.-экв 0÷ 7 (3)	
			экв.-экв 0÷ 5 (3)	
Алкены	$C^3H–C^2H=C^1H^1H$	-3÷ 3 (-1)	цис 6÷12 (10) транс 10÷ 19 (17)	цис 0÷-2 транс -1÷-3
1,3 Диены	$=C^1H–C^2H=$		9÷13 (11)	
Производные бензола			орто 7 ÷10 (8)	мета 1 ÷3 (3) пара 0÷1 (0,5)
Аллены	$C^4H=C^3H=C–CH^1H^1$	-9	H^3H^4 5÷7	H^1H^3 6÷7 H^1H^4 3÷4
Ацетилены	$C^3H–C≡CH$			-2÷-3(-1,5)
	$C^4H–C≡C–C^1H$			2÷3
Альдегиды	$–CH^2–CH^1=O$		1 ÷3	

[1] В скобках приведены типичные значения

Таблица 8

Химические сдвиги ^{13}C органических соединений

Соединение	Структурный фрагмент	δ м.д.	Соединение	Структурный фрагмент	δ м.д.
Алканы	CH_3 CH_2 CH $C_{четв.}$	6-30 20-45 35-60 30-40	Циклоалканы (n=4-10)	CH_2	25-30
			Алкены	$= CH_2$ $= CH, = C$	100-115 113-152
Углерод алкильных групп, связанный с гетероатомом	$CH_3–O$ $CH_2–O$ CH–O C–O	42-58 40-70 52-81 67-85	Алкины	≡ CH ≡ C	66-81 80-90
			Арены	CH C	100-135 120-150
	$CH_3–N$ $CH_2–N$ CH–N C–N	30-47 37-60 47-65 50-70	Карбоновые кислоты	COOH	170-190
			Сложные эфиры	COOR	150-175
			Амиды кислот	$CONH_2$	160-180
	$CH_3–Cl$ $CH_2–Cl$ CH–Cl C–Cl	24,9 39-53 44-60 67-80	Нитрилы	CN	114-125
			Изонитрилы	NC	156-158
			Альдегиды	C(O)H	190-210
			Кетоны	C = O	195-220

11 Литература

1. Евстигнеев М.П., Лантушенко О.А., Костюков В.В. Основы ЯМР: учебное пособие. – М.: Вузовский учебник, 2015. – 247 с.
2. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. – М.: Мир, 1984. – 478 с.
3. Нифантьев И.Э., Ивченко П.В. Практический курс спектроскопии ЯМР. – М.: Методическая разработка, 2006. – 35 с.

Издание подготовлено в авторской редакции

Отпечатано на участке цифровой печати
Издательского Дома Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, тел. (3822) 529-849.
E-mail: rio.tsu@mail.ru

Заказ № 4201 от «16» января 2020 г. Тираж 40 экз.