

Простые спектры ^1H ЯМР

Задача 1

Далее следуют наиболее простые задачи, не затрагивающие тонкую структуру спектра (мультиплетность, КССВ, т.е. пункты г и д, см. выше).

Задача 1. Определите, какому из наиболее часто используемых растворителей принадлежит конкретный синглетный сигнал в спектре смеси:

а) ацетона, 1,4-диоксана, метанола, хлороформа, циклогексана: 1.42, 2.17, 3.50, 3.71, 7.27 м.д.

Ответ: 1.42 циклогексан, 2.17 ацетон, 3.50 метанол, 3.71 диоксан, 7.27 хлороформ

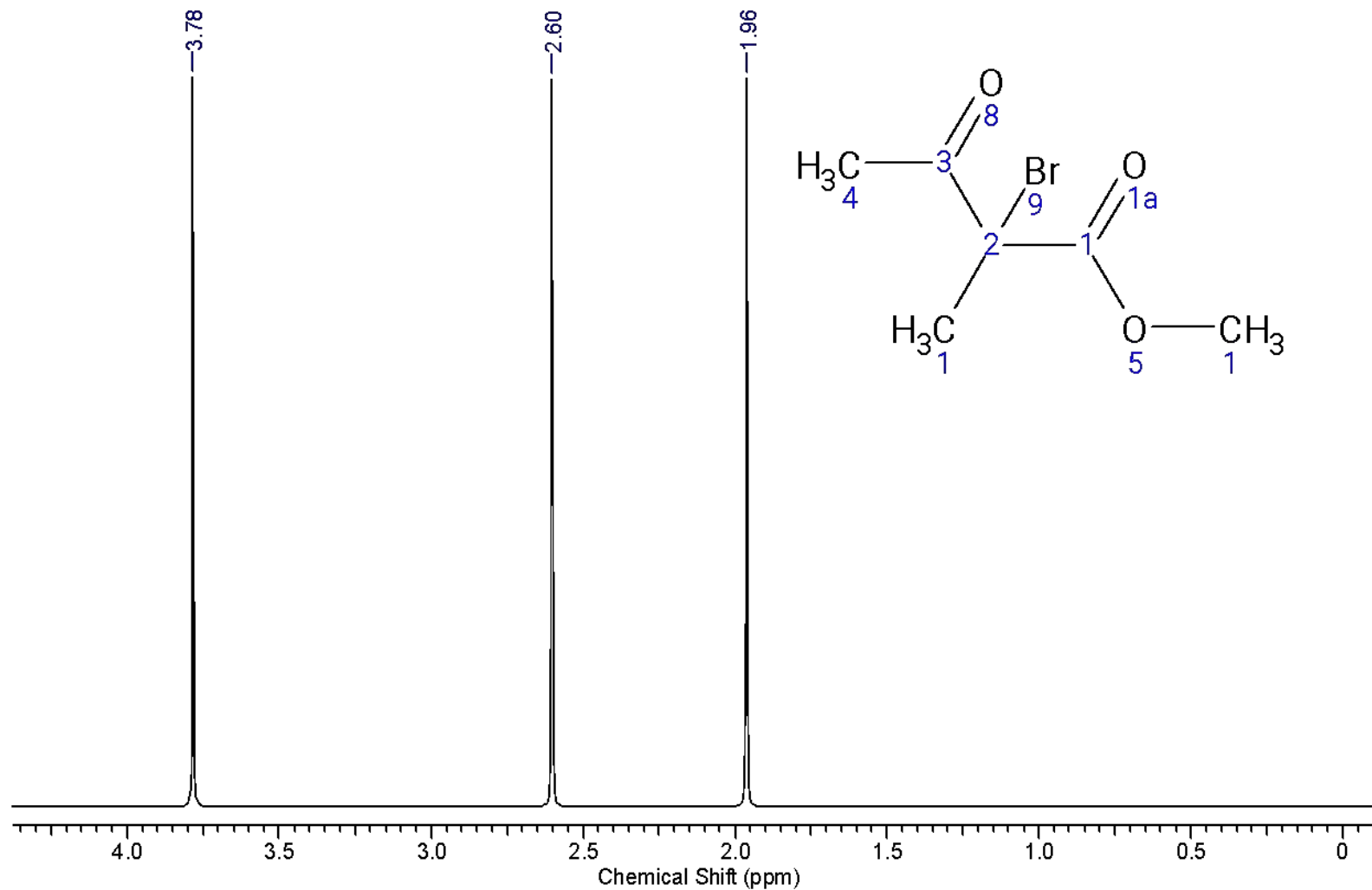
б) дихлорметан, бензол, ацетонитрил, ДМСО, *трет*-бутиловый спирт: 1.3, 2.1, 2.6, 5.3, 7.4 м.д.

Ответ: 1.28 *t*-BuOH, 2.10 ацетонитрил, 2.62 ДМСО, 5.30 дихлорметан, 7.36 бензол

Простые спектры ^1H ЯМР

Задача 2

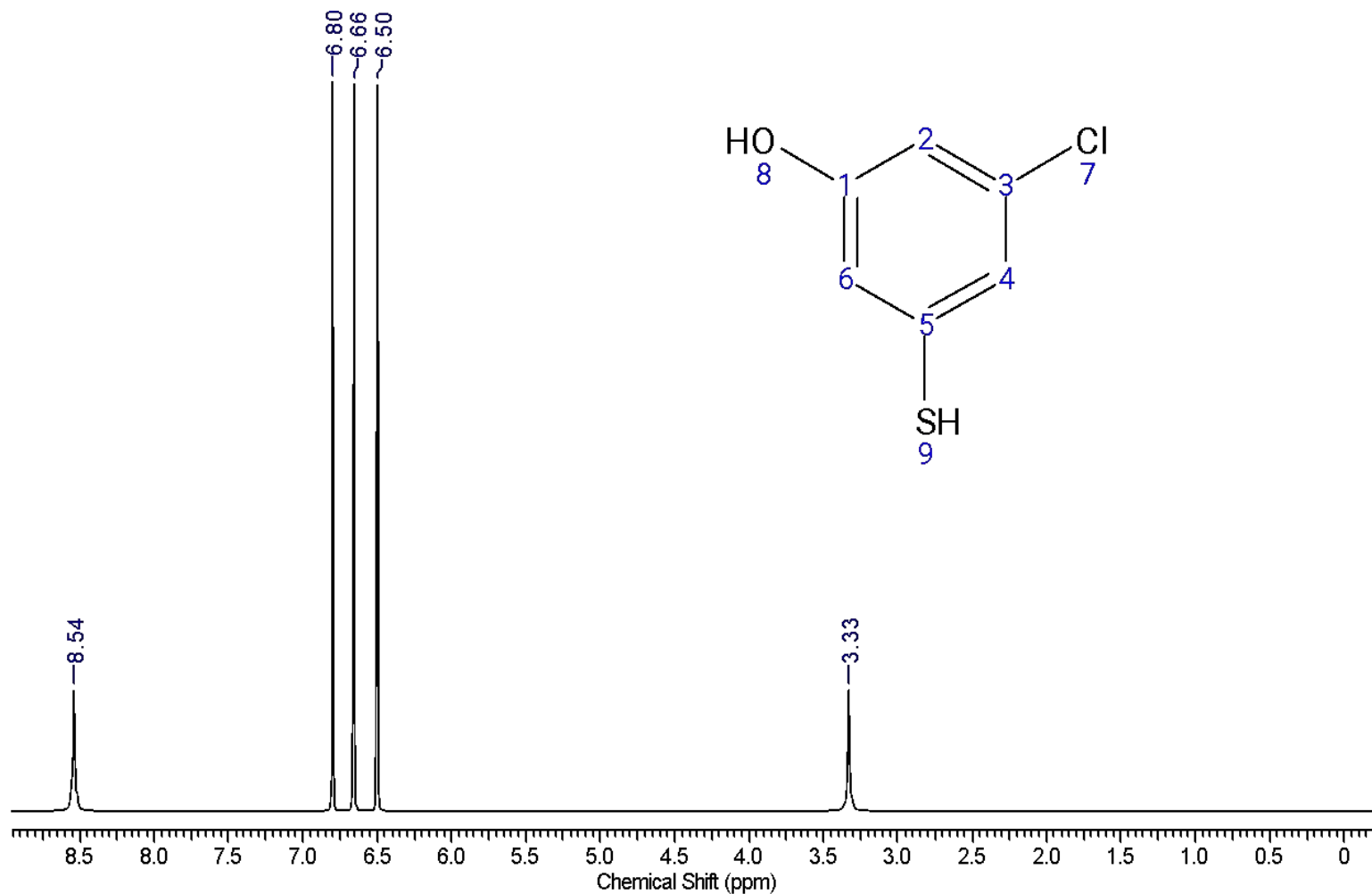
Проведите отнесение сигналов в спектре производного АУЭ



Простые спектры ^1H ЯМР

Задача 3

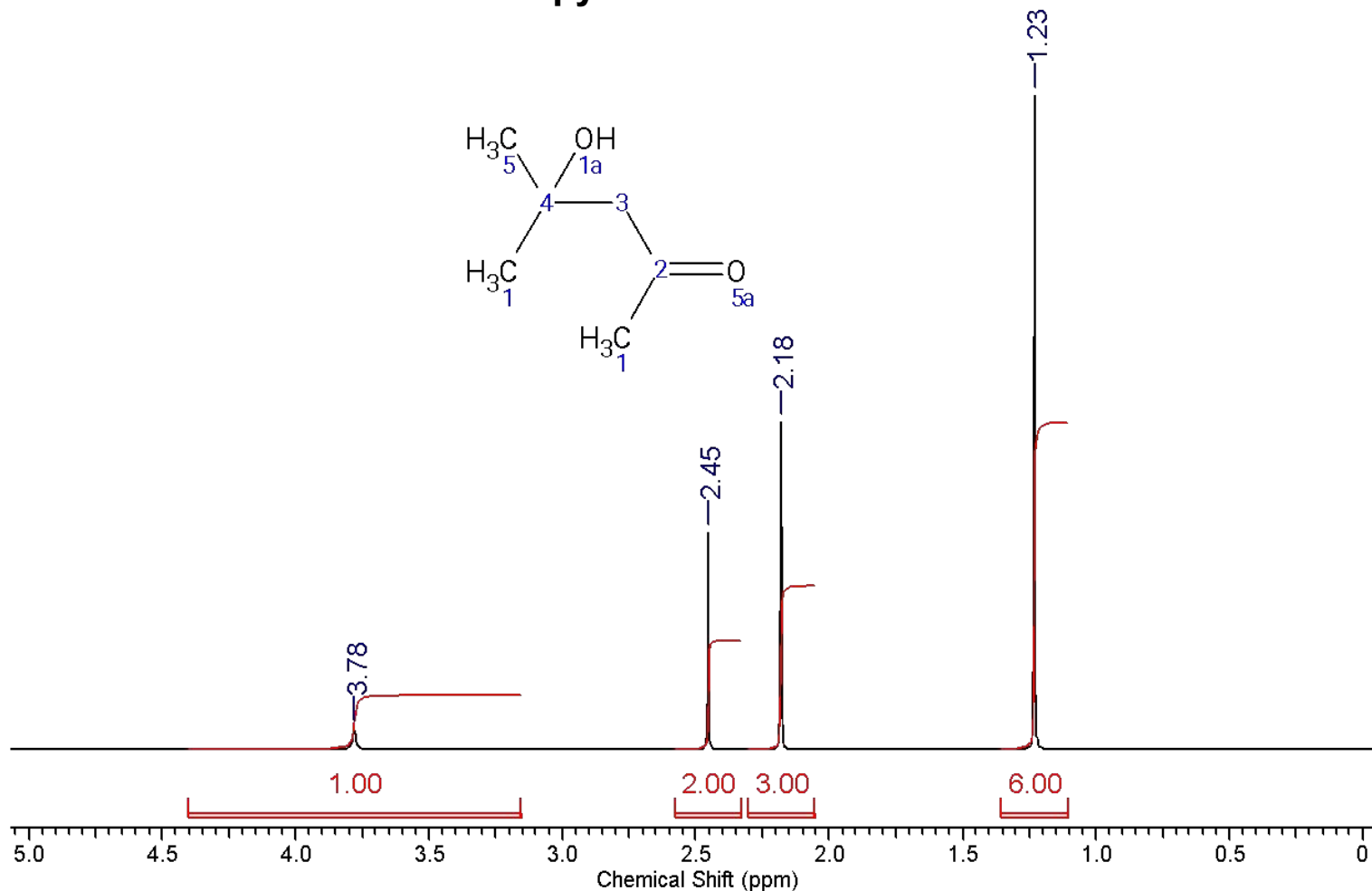
Проведите отнесение сигналов с спектре тризамещённого бензола, принимая во внимание, ЭО атомов: S – 2.6; Cl – 2.8; O – 3.5



Простые спектры ^1H ЯМР

Задача 4

Сколько сигналов и с каким соотношением интенсивностей содержит спектр ^1H ЯМР 4-метилпетнанон-2-ола-4. Укажите примерную область химических сдвигов всех магнитно-неэквивалентных групп.



Простые спектры ^1H ЯМР

Задача 5

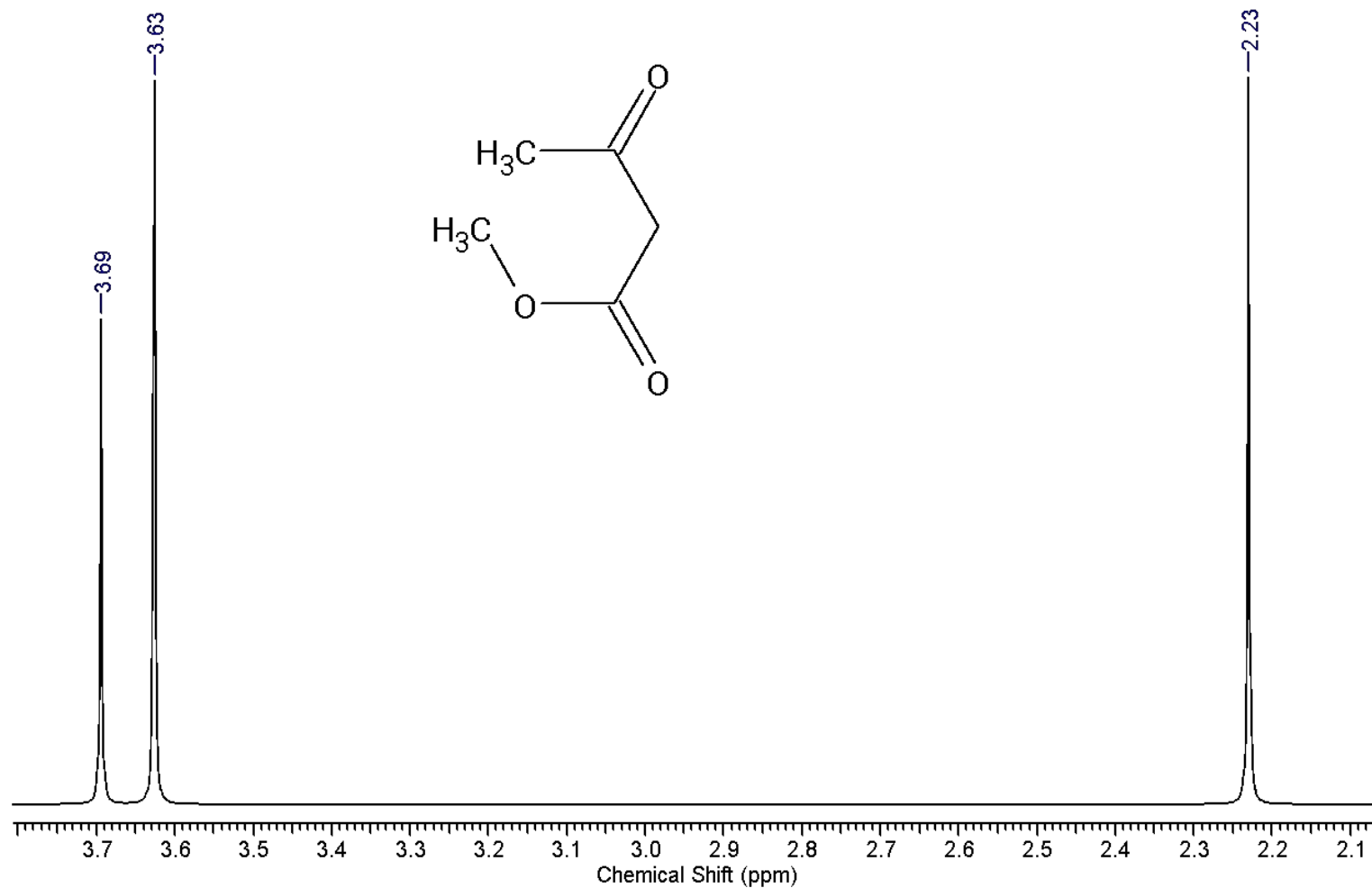
Сколько сигналов, и в какой области будет наблюдаться в спектрах следующих соединений: нитрометан, диметилмалонат, *пара*-ксилол

Ответ: нитрометан (4.33); диметилмалонат (3.3, 3.7); *пара*-ксилол (6.9, 2.2)

Простые спектры ^1H ЯМР

Интегрирование сигналов спектре. Количественный анализ

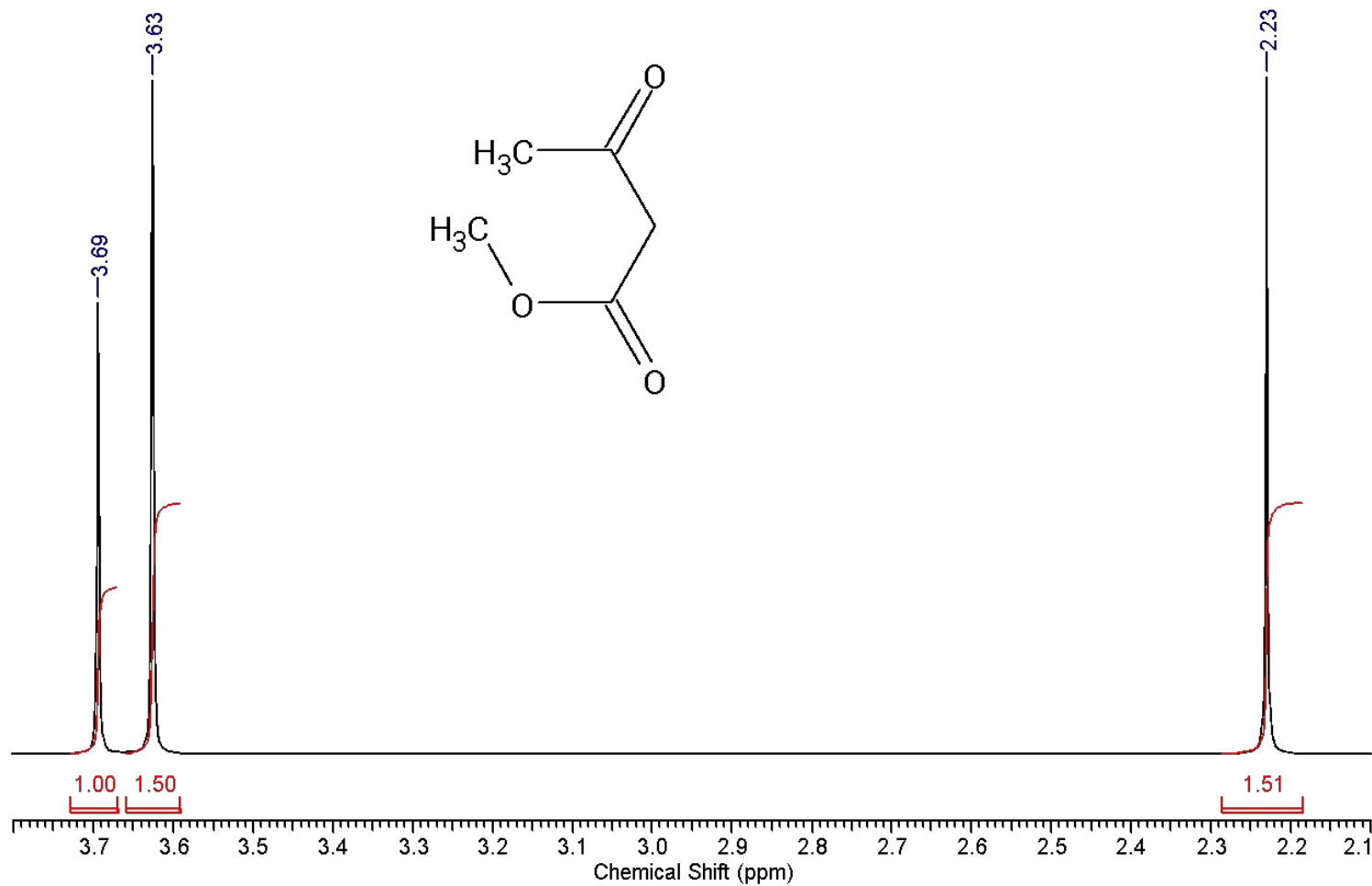
Интегрирование сигналов в протонных спектрах ЯМР позволяет проводить групповое отнесение сигналов и устанавливать молярное соотношение компонентов в смесях.



Простые спектры ^1H ЯМР

Интегрирование сигналов спектре. Количественный анализ

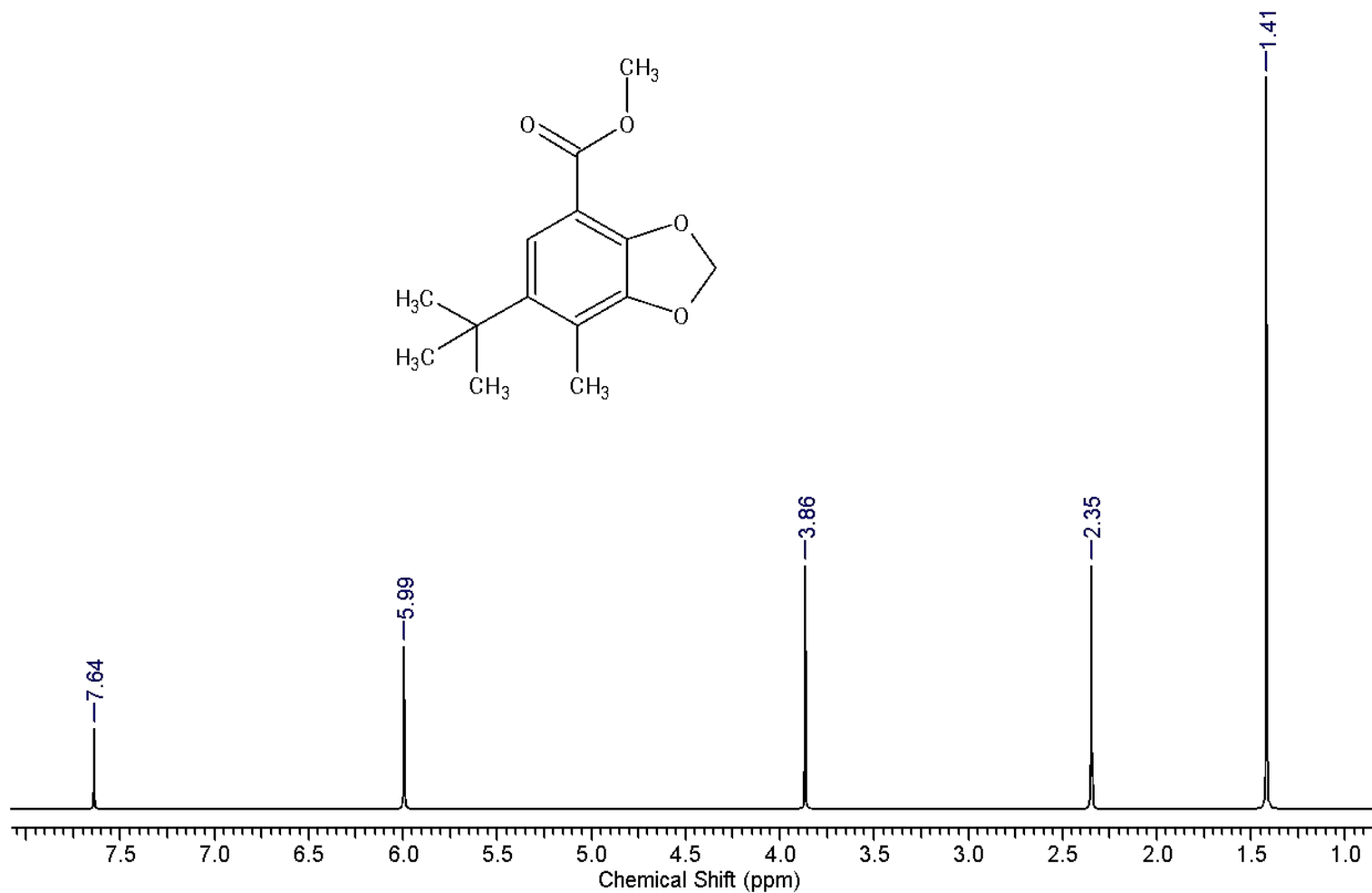
Интегрированный спектр ацетоуксусного эфира (АУЭ)



Простые спектры ^1H ЯМР

Интегрирование сигналов спектре. Количественный анализ

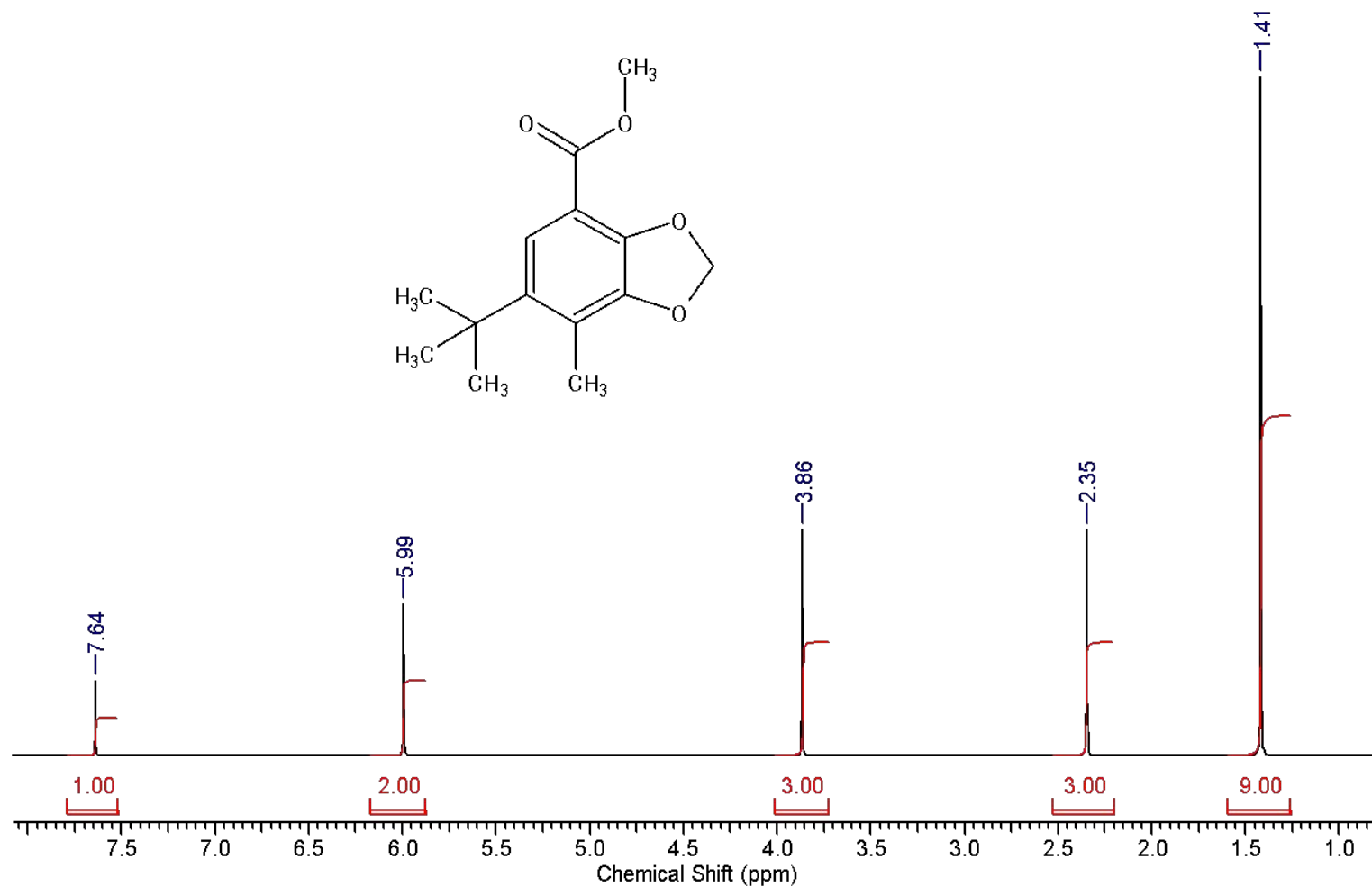
Интегрирование сигналов в протонных спектрах ЯМР позволяет проводить групповое отнесение сигналов.



Простые спектры ^1H ЯМР

Интегрирование сигналов спектре. Количественный анализ

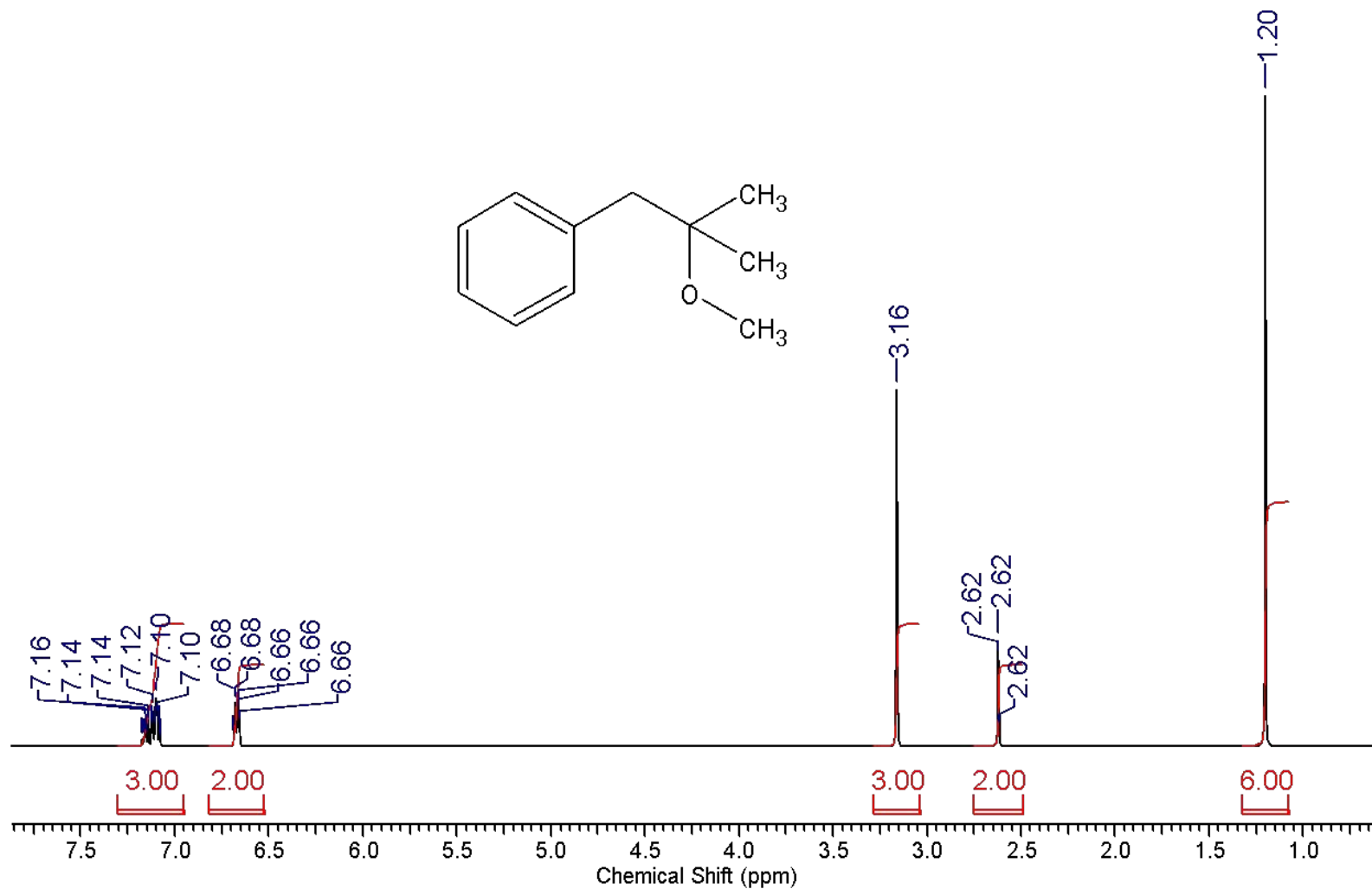
Интегрирование сигналов в протонных спектрах ЯМР позволяет проводить групповое отнесение сигналов.



Простые спектры ^1H ЯМР

Задача 6

Проведите отнесение сигналов в спектре, пользуясь корреляционной таблицей и интегральными интенсивностями сигналов.



Простые спектры ^1H ЯМР

Интегрирование сигналов спектре. Количественный анализ смесей

Задача 7.

В спектре ^1H ЯМР смеси бензола и циклогексана наблюдаются два синглетных сигнала при ~ 7.2 м.д. и 1.42 м.д. с интегральными интенсивностями 60 и 36. Определите молярное соотношение компонентов.

Решение: сигнал при 7.2 м.д. относится к бензолу, в состав которого входят 6 эквивалентных протонов.

Сигнал при 1.42 м.д. принадлежит 12 протонам циклогексана. Получаем мольное отношение: $\nu_{\text{PhH}} / \nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = (60/6) / (36/12) = 10 / 3$.

Задача 8.

При анализе ^1H ЯМР спектра смеси растворителей ацетон, хлористый метилен, хлороформ была получена следующая картина: химический сдвиг (интегральная интенсивность) = синглет 2.17 (30 Н)/ синглет 7.27 (5 Н)/ синглет 5.31 (4 Н). Определите молярное соотношение компонентов в смеси.

Ответ: 5 : 2 : 5

Задача 9.

Определите молярное соотношение бензола, толуола и анизола в смеси, если ^1H ЯМР спектр содержит следующие сигналы мультиплет $6.8-7.2$ (27 Н), синглет 2.27 (3 Н), синглет 3.75 (6 Н).

Ответ: 2 : 1 : 2

Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Установите строение соединений $\text{C}_x\text{H}_y\text{Net}_z$ по спектру ^1H ЯМР пользуясь корреляционными таблицами, соображениями симметрии, интегральной интенсивностью сигналов и аддитивной схемой для расчёта химических сдвигов (Х. Гюнтер “Введение в курс спектроскопии ЯМР”, Москва, Мир, 1984 г., стр. 110)

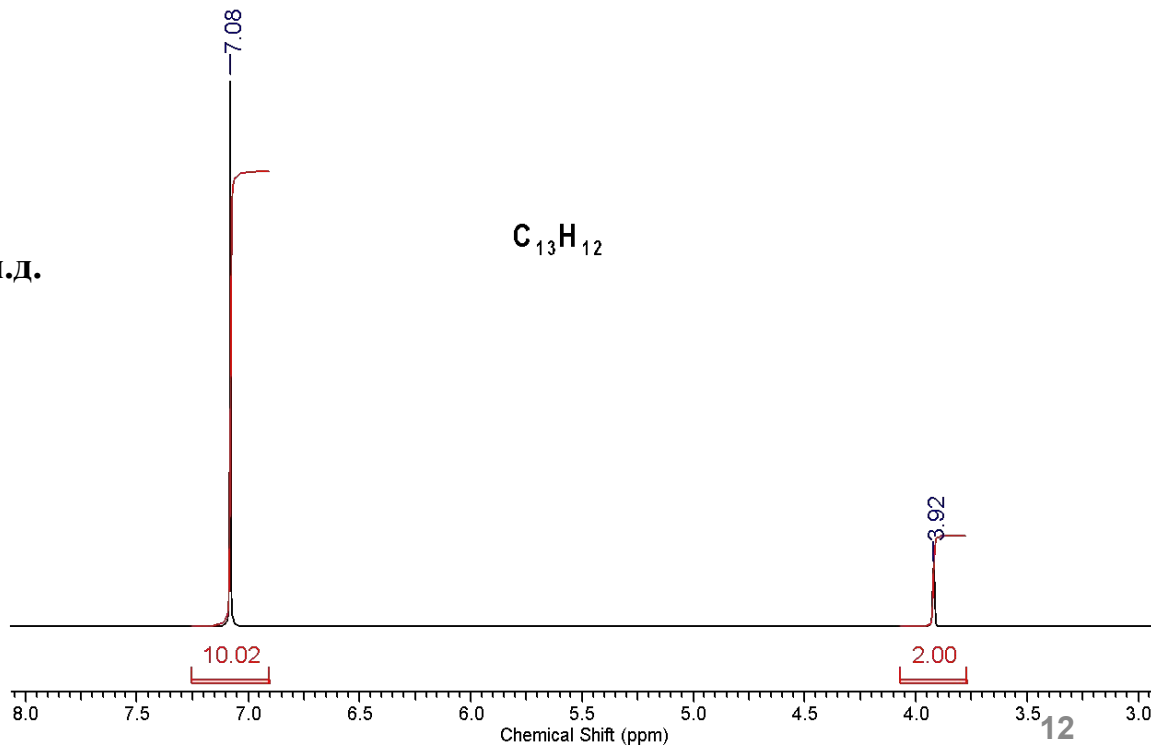
Задача 10.

Соединение с брутто-формулой $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ даёт в спектре ^1H ЯМР единственный синглет при 3.4 м.д. Какова его структура.

Ответ: 1,2-дихлорэтан (симметричен, все протоны магнитно-эквивалентны)

Задача 11.

Установите строение соединения с брутто-формулой $\text{C}_{13}\text{H}_{12}$ которое даёт в спектре ^1H ЯМР два синглета и при 3.92 (2 Н) и 7.08 (10 Н) м.д.



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 11.

Установите строение соединения $\text{C}_{13}\text{H}_{12}$, в спектре ^1H ЯМР два синглета и при 3.92 (2 Н) и 7.08 (10 Н) м.д.

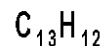
Ненасыщенностью считается любая двойная связь или цикл, присутствующие в молекуле. Например, для ацетилена число ненасыщенности равно 2, для цикlopентана – 1, для бензола – 4, для бицикло[2.2.1]гептадиена – 4, для 1,4-диоксана – 1.

Число ненасыщенности (ЧН) соединения с известной брутто-формулой $\text{C}_X\text{H}_Y\text{N}_Z\text{O}_W$ определяется по формуле:

Здесь **X** – количество атомов **углерода** или любого другого 4-х валентного элемента,
Y – число **протонов** или любого другого одновалентного элемента,
Z – число атомов **азота** или другого 3-х валентного элемента,
W – количество атомов **кислорода** или другого двухвалентного элемента.

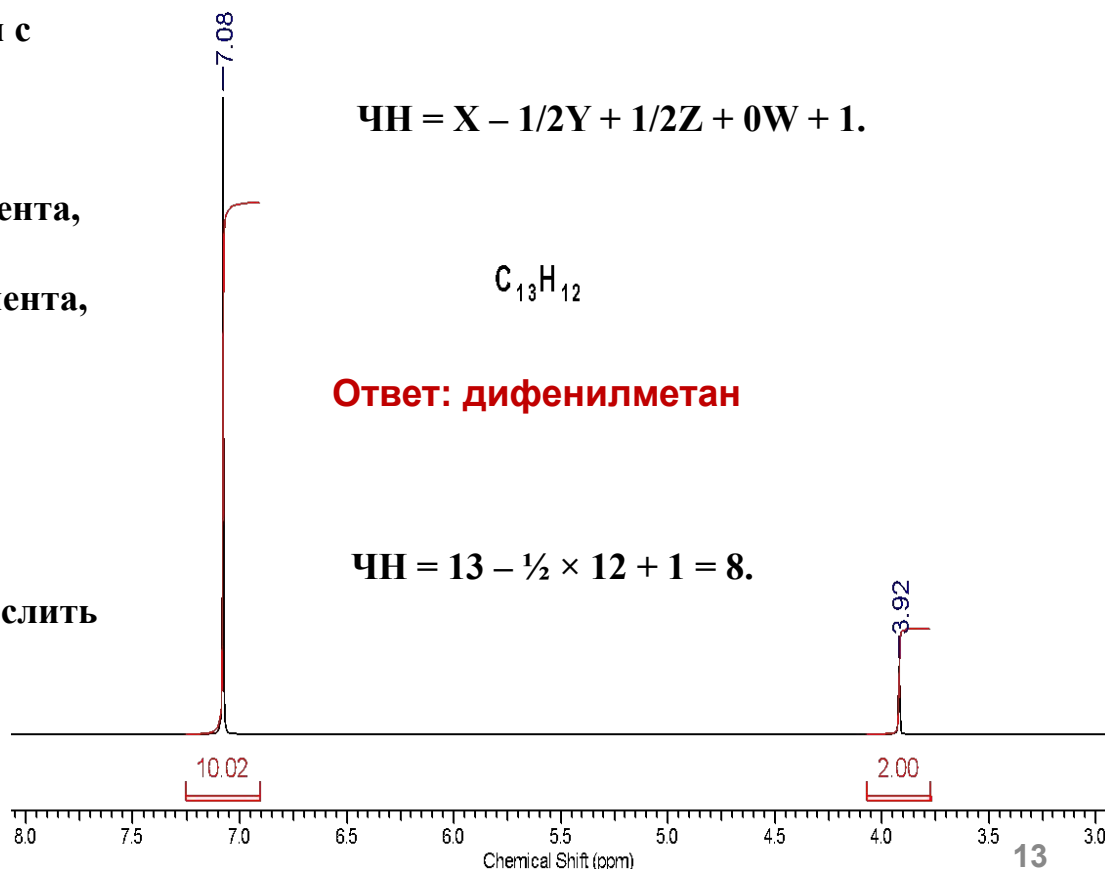
Следовательно, по известной брутто-формуле соединения можно вычислить суммарное количество кратных связей и циклов в молекуле.

$$\text{ЧН} = X - 1/2Y + 1/2Z + 0W + 1.$$



Ответ: дифенилметан

$$\text{ЧН} = 13 - \frac{1}{2} \times 12 + 1 = 8.$$

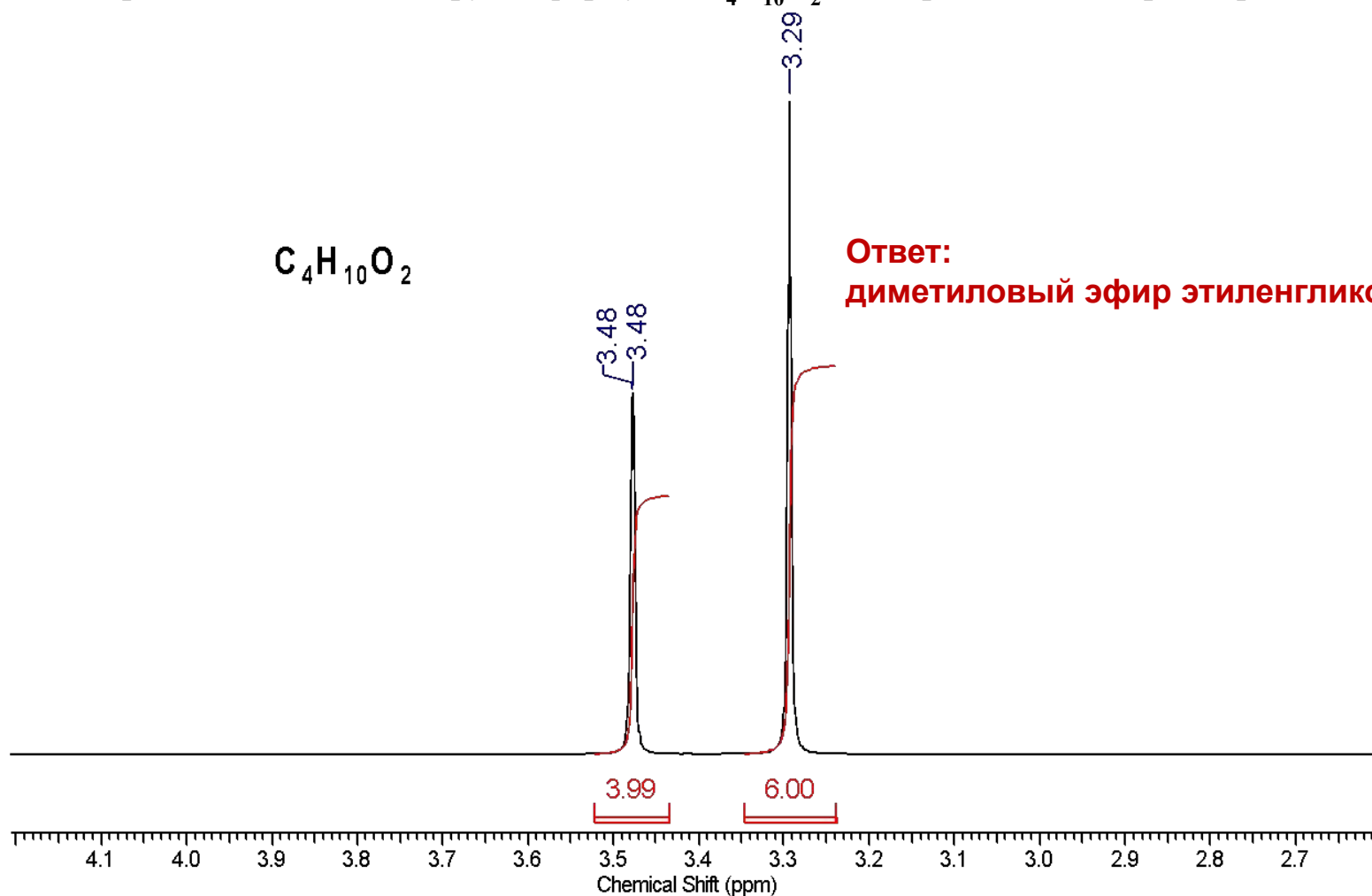


Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 12.

Установите строение соединения с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, спектр ^1H ЯМР которого приведён ниже.



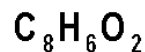
Ответ:
диметиловый эфир этиленгликоля

Простые спектры ^1H ЯМР

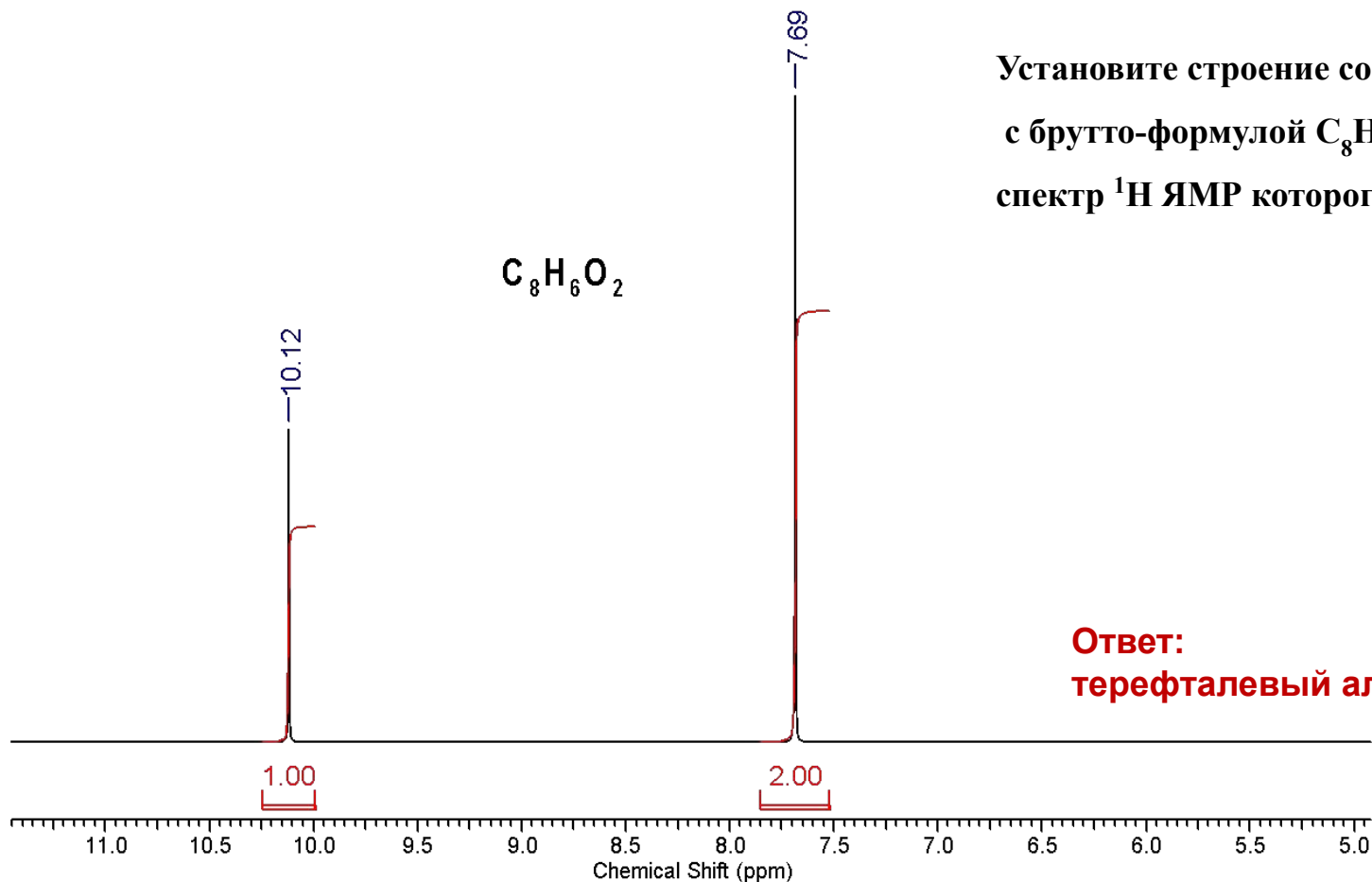
Установление строения простейших молекул

Задача 13.

Если в предыдущих задачах интегрирование проводилось, согласуясь с общим количеством протонов в молекуле, то в следующих указано лишь соотношение между интегральными интенсивностями пиков (что ближе к расшифровке реального спектра).



Установите строение соединения
с брутто-формулой $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$,
спектр ^1H ЯМР которого приведён слева.



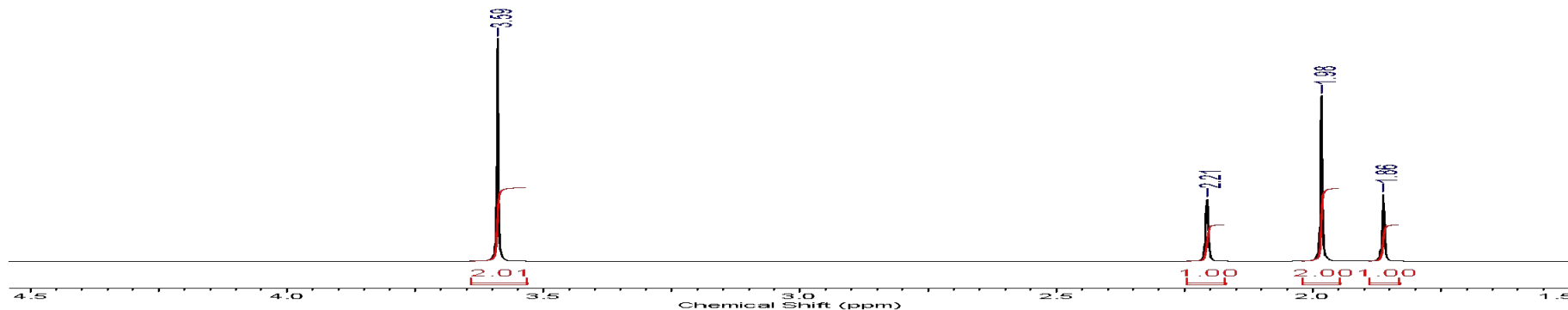
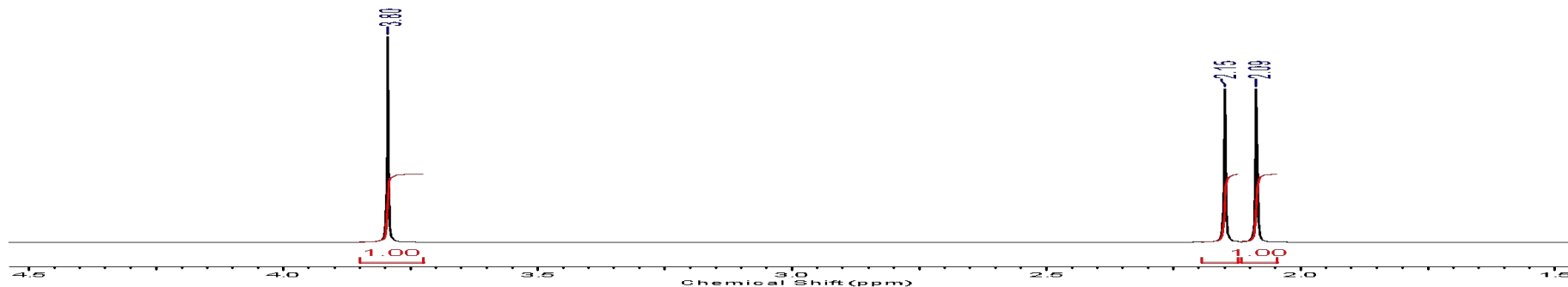
Ответ:
терефталевый альдегид

Простые спектры ^1H ЯМР

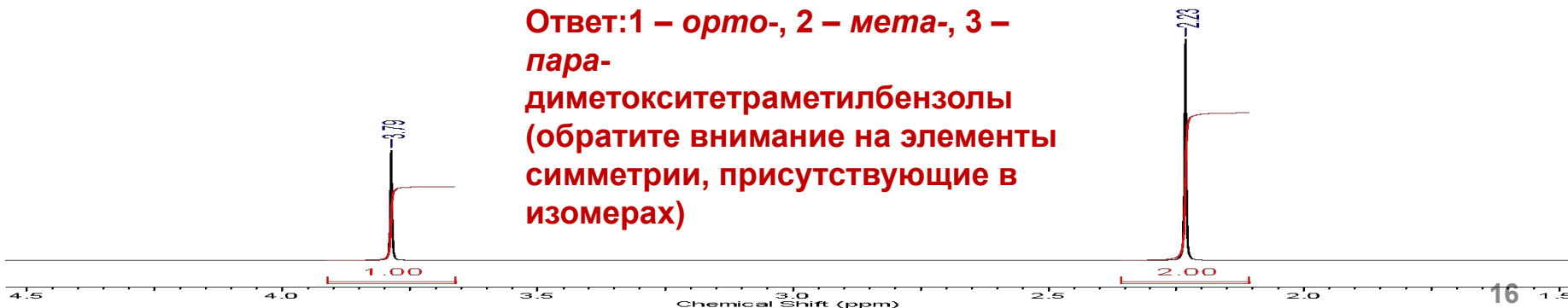
Установление строения простейших молекул (использование элементов симметрии)

Задача 14.

Сопоставьте структуры 1,2-, 1,3- и 1,4-диметокситетраметилбензолов приведённым ниже спектрам.



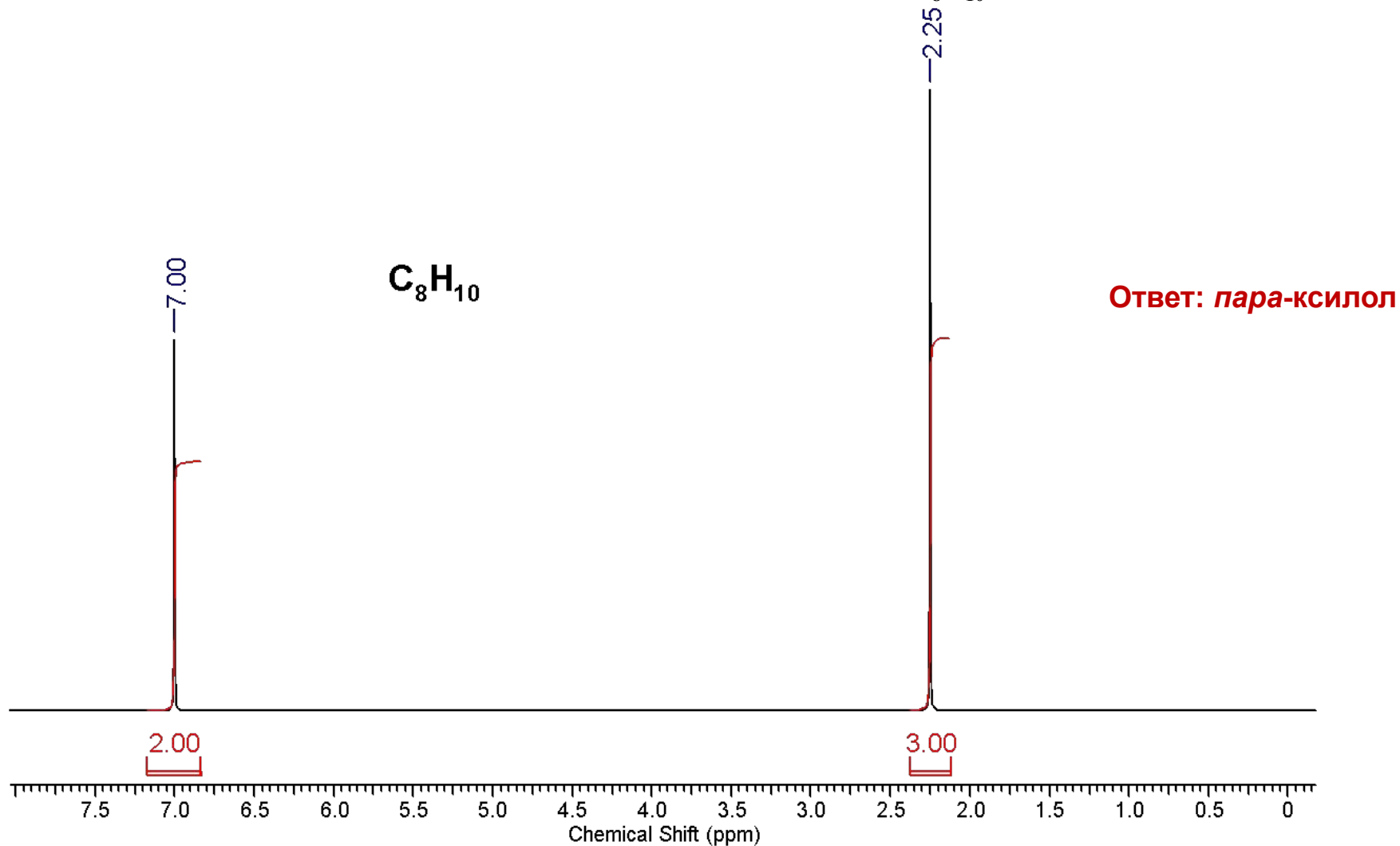
Ответ: 1 – орто-, 2 – мета-, 3 – пара-
диметокситетраметилбензолы
(обратите внимание на элементы
симметрии, присутствующие в
изомерах)



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

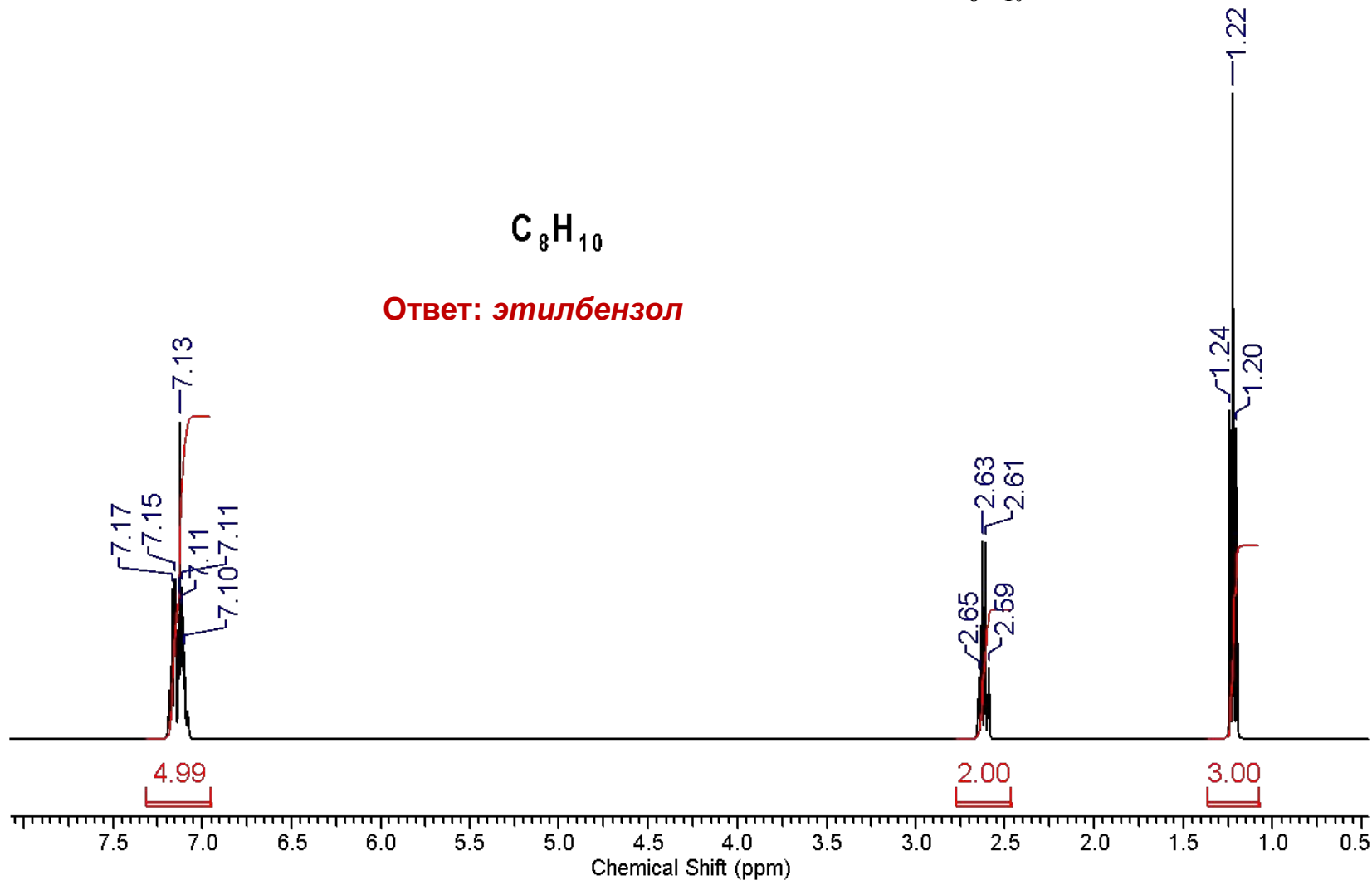
Задача 15. Установите строение углеводорода с брутто-формулой C_8H_{10}



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

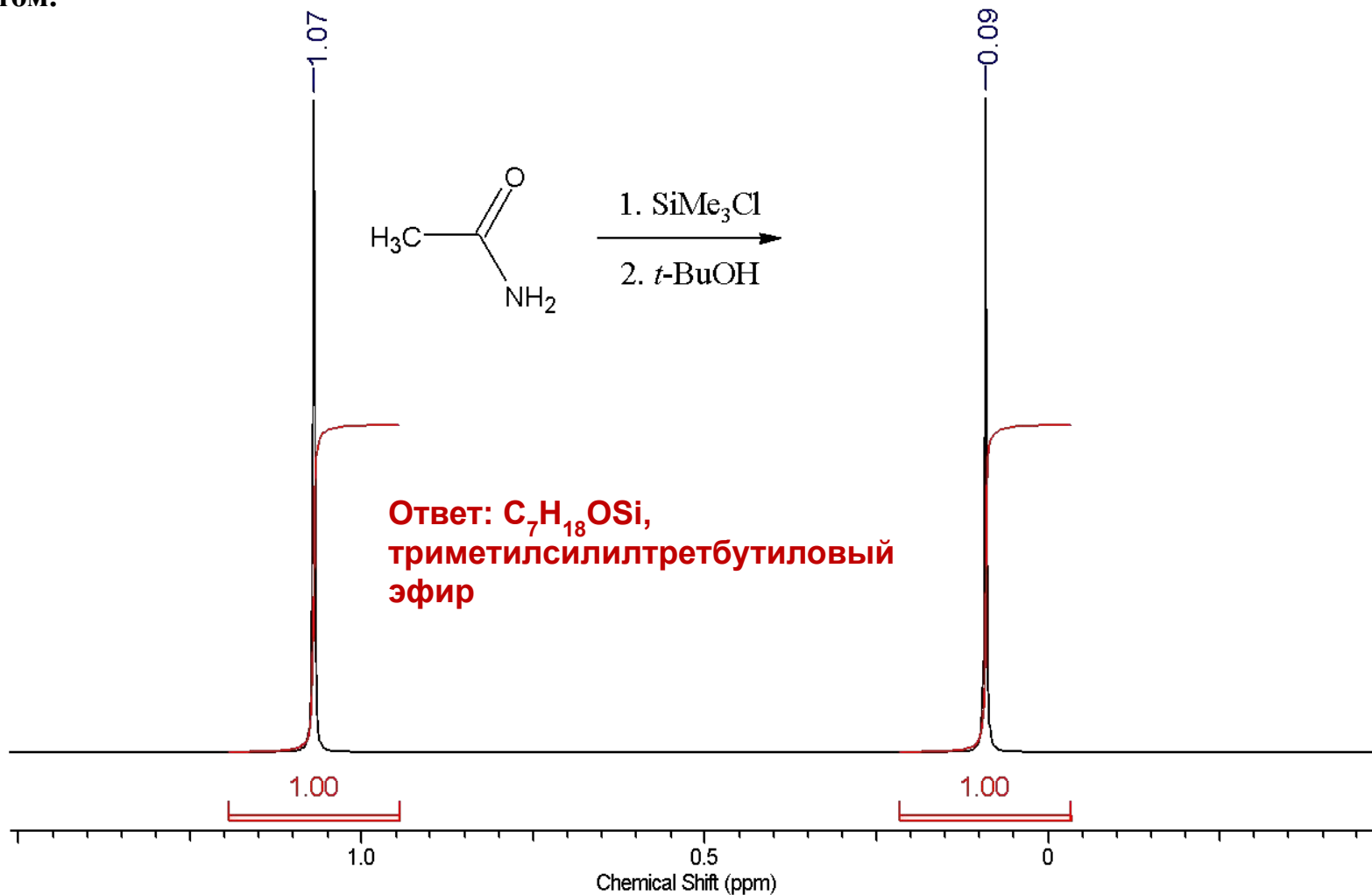
Задача 16. Установите строение углеводорода с брутто-формулой C_8H_{10} (мультиплетность не важна)



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

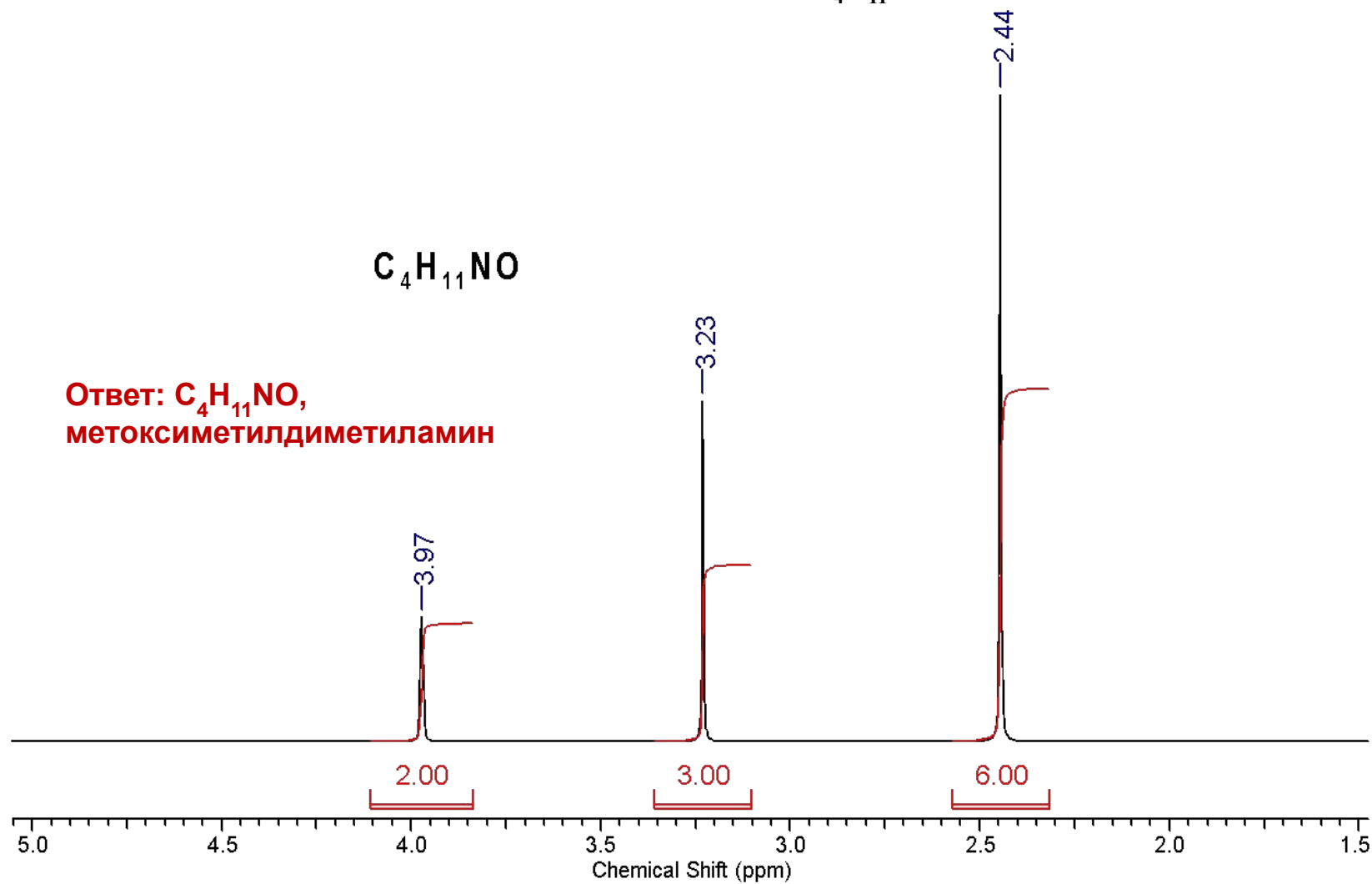
Задача 17 Установите строение углеводорода, спектр ^1H ЯМР которого приведён ниже. Этот продукт образуется при последовательной обработке ацетамида триметилхлорсиланом и *трет*-бутиловым спиртом.



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 18 Установите строение вещества с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$

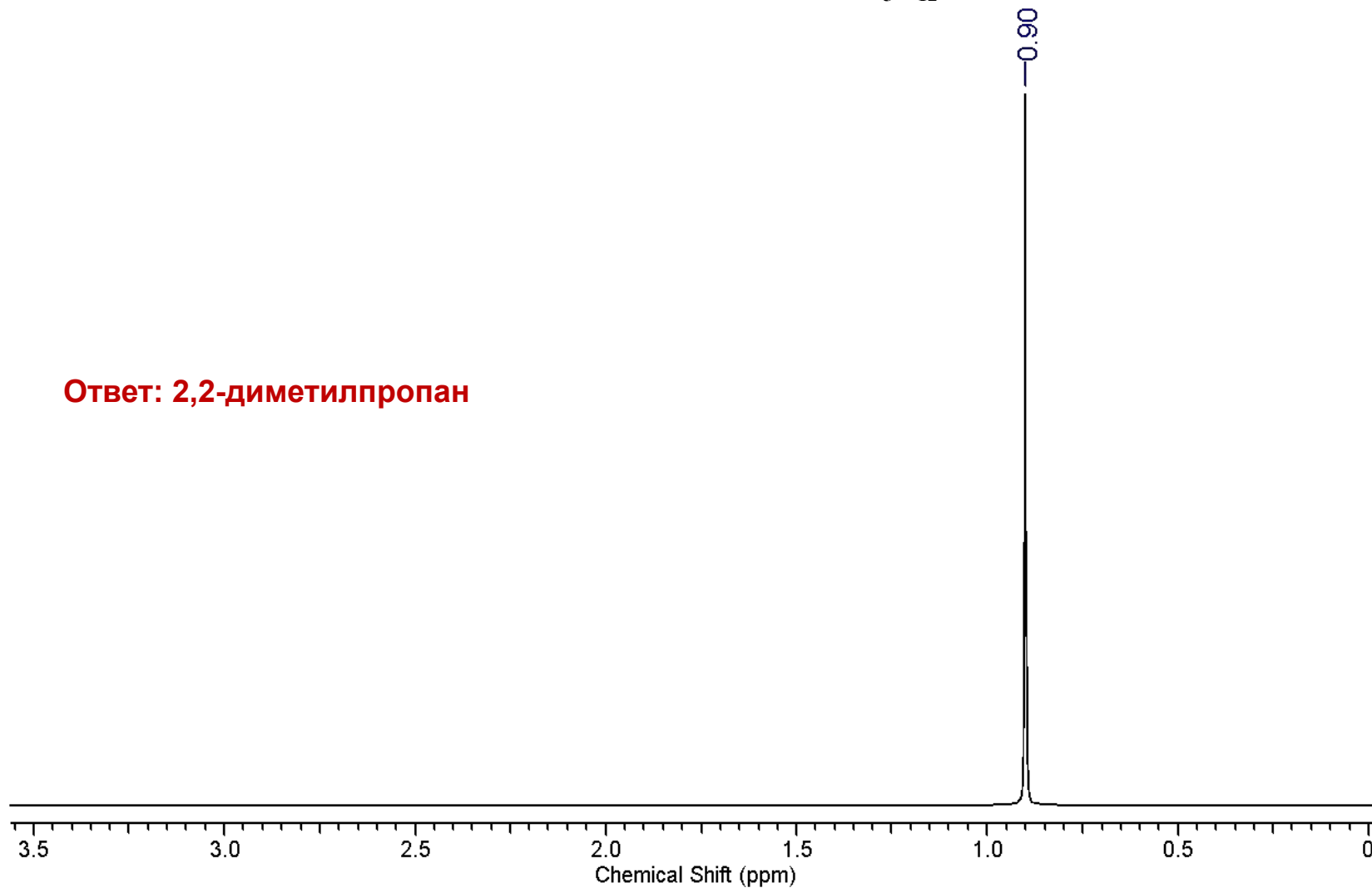


Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул (элементы симметрии)

Задача 19 Установите строение углеводорода с брутто-формулой C_5H_{12}

Ответ: 2,2-диметилпропан

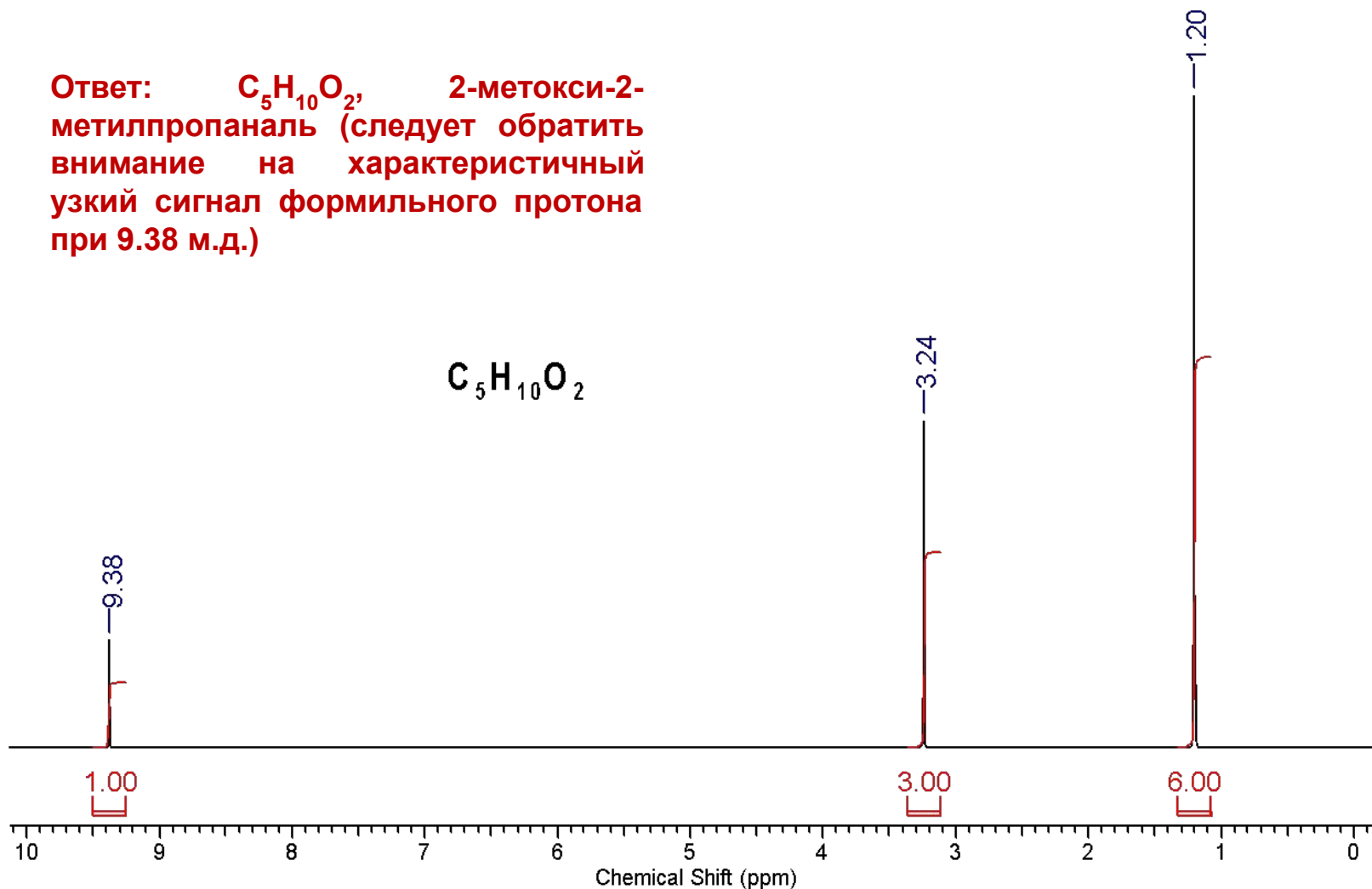


Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 20 Установите строение вещества с брутто-формулой $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$

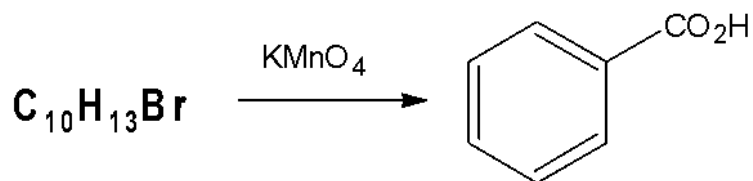
Ответ: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, 2-метокси-2-метилпропаналь (следует обратить внимание на характеристичный узкий сигнал формильного протона при 9.38 м.д.)



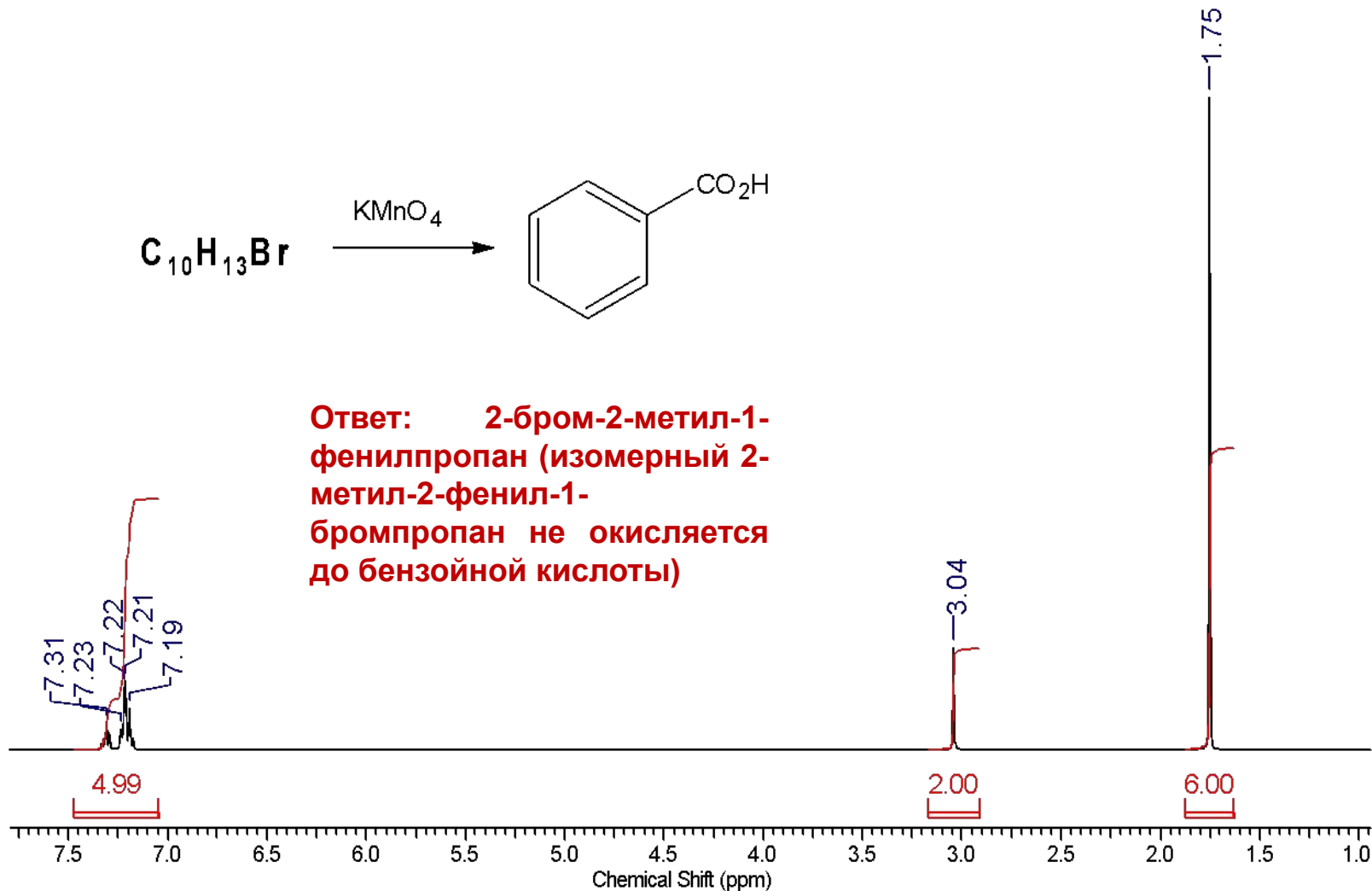
Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 21 Установите строение галогенопроизводного с брутто-формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}$, спектр ^1H ЯМР которого приведён ниже. Известно, что это вещество окисляется KMnO_4 до бензойной кислоты.



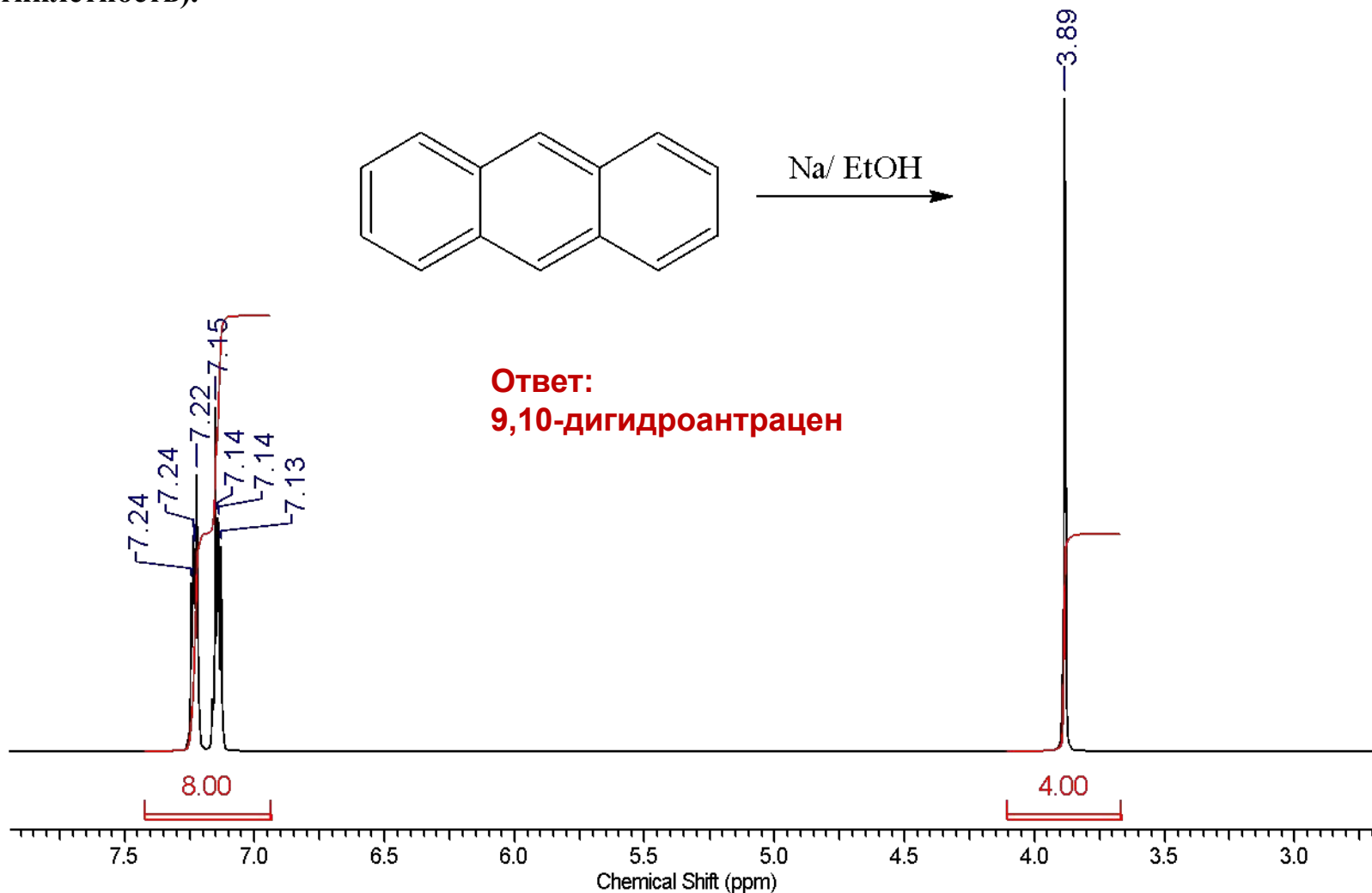
Ответ: 2-бром-2-метил-1-фенилпропан (изомерный 2-метил-2-фенил-1-бромпропан не окисляется до бензойной кислоты)



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

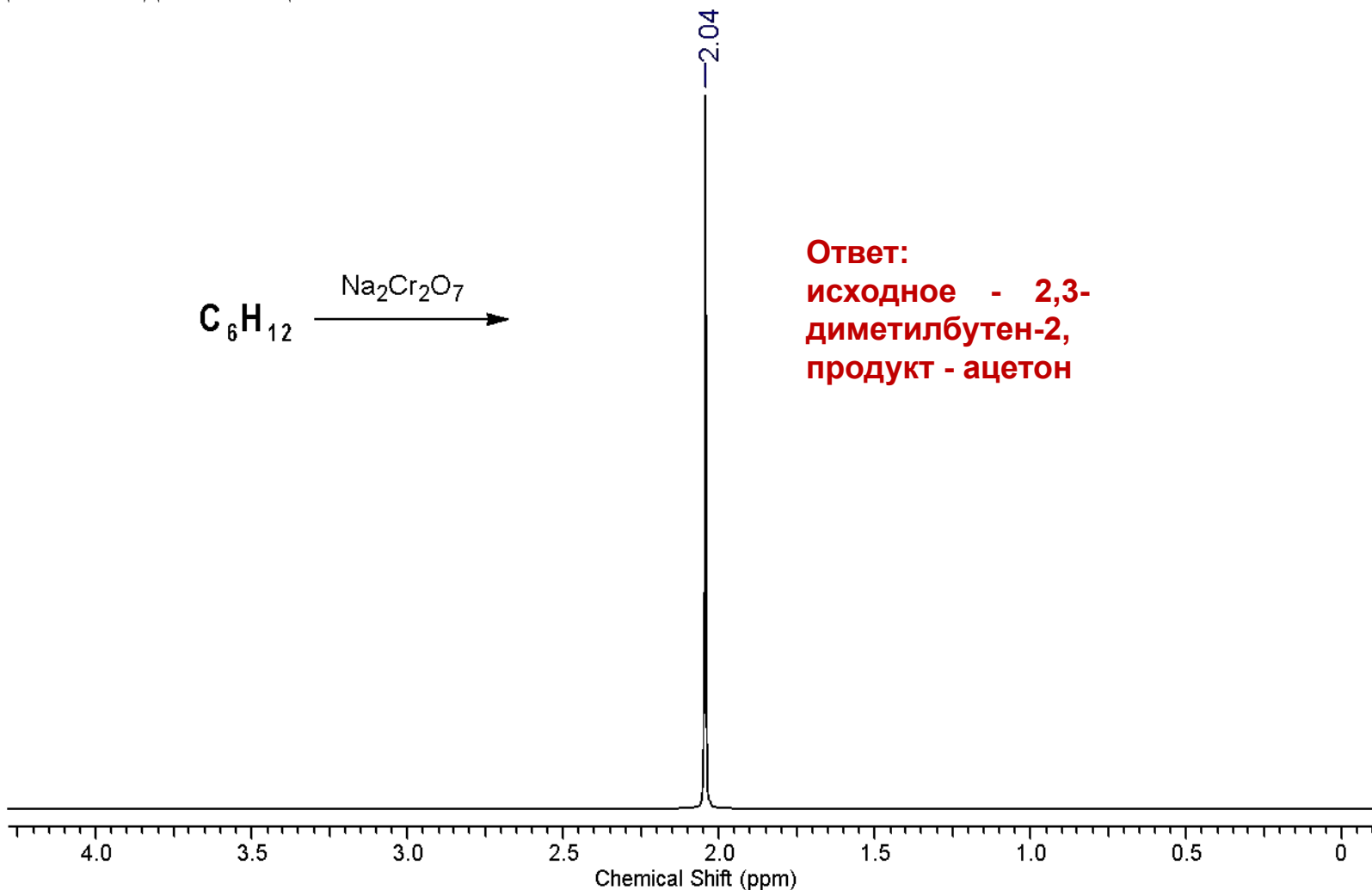
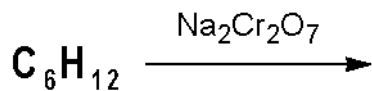
Задача 22 Установите строение углеводорода, который образуется из антрацена при восстановлении по Буво-Блану (Na в EtOH), спектр ^1H ЯМР которого приведён ниже (можно не обращать внимания на мультиплетность).



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 23 При окислении углеводорода C_6H_{12} бихроматом калия образуется соединение, спектр ^1H ЯМР которого содержит единственный сигнал при 2.04 м.д. и приведён ниже. Каково строение продукта реакции и исходного вещества?

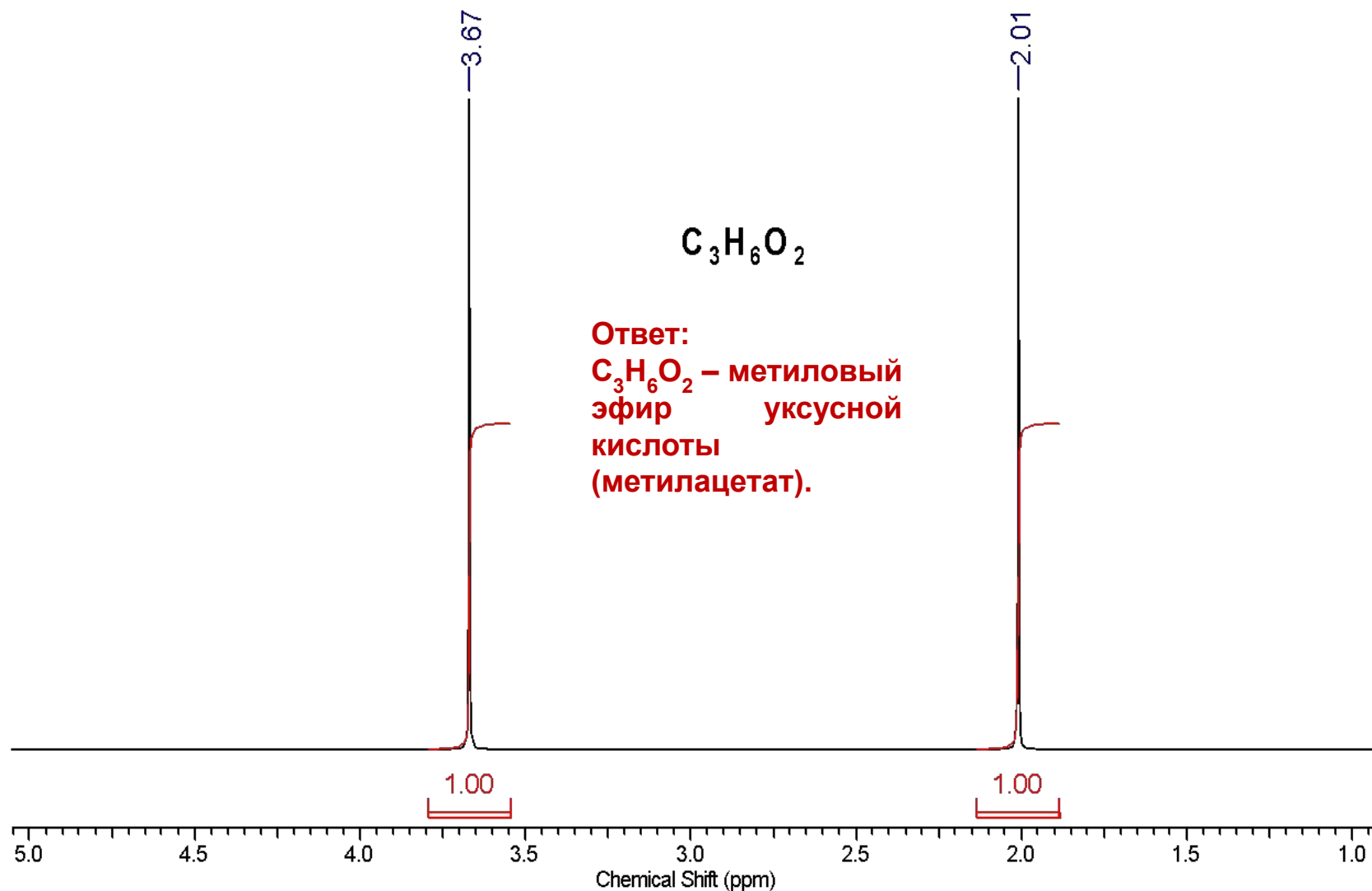


Ответ:
исходное - 2,3-
диметилбутен-2,
продукт - ацетон

Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 24 Установите строение соединения с брутто-формулой $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$



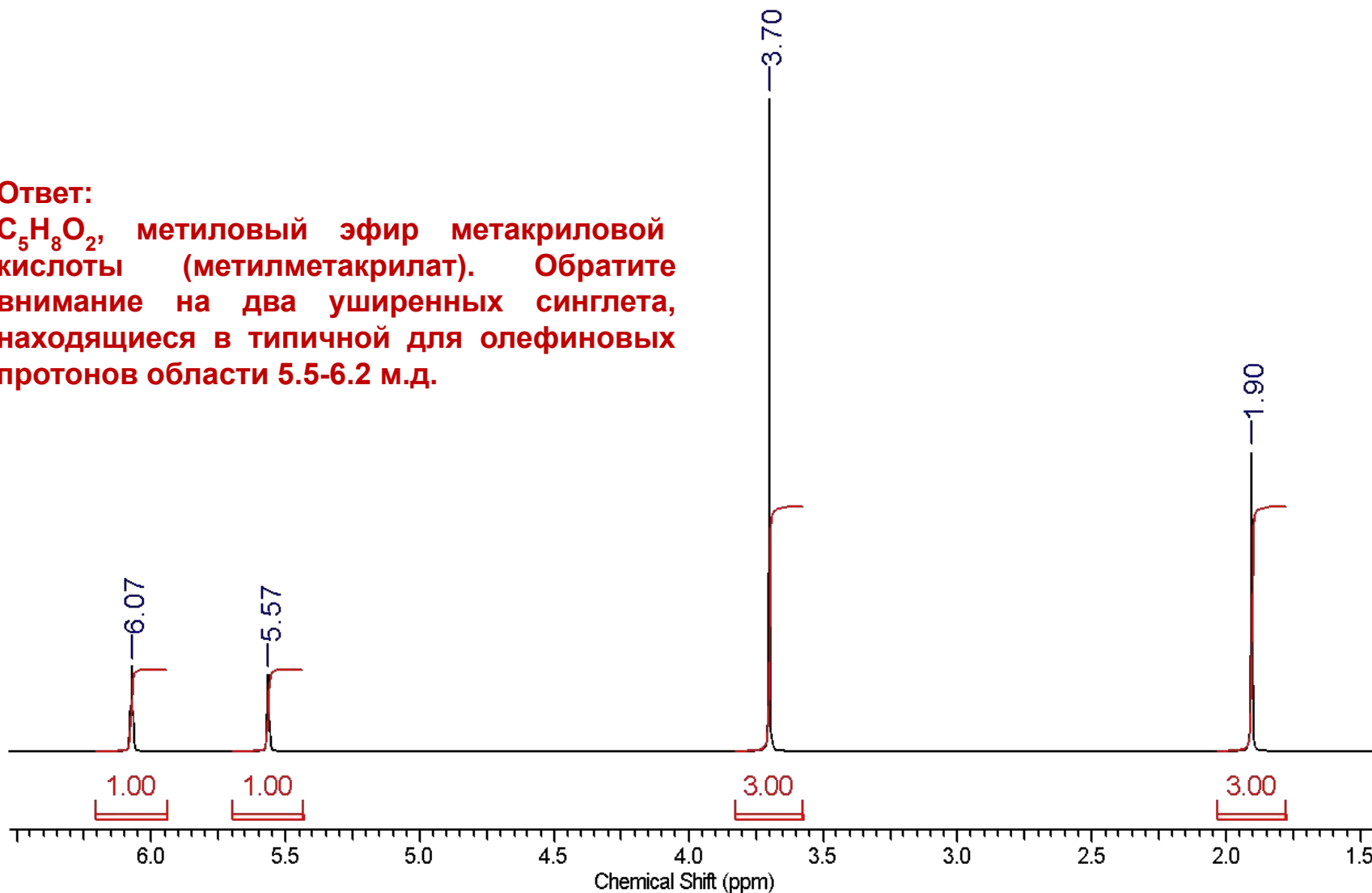
Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 25 Установите строение соединения с брутто-формулой $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

Ответ:

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, метиловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат). Обратите внимание на два уширенных синглета, находящиеся в типичной для олефиновых протонов области 5.5-6.2 м.д.

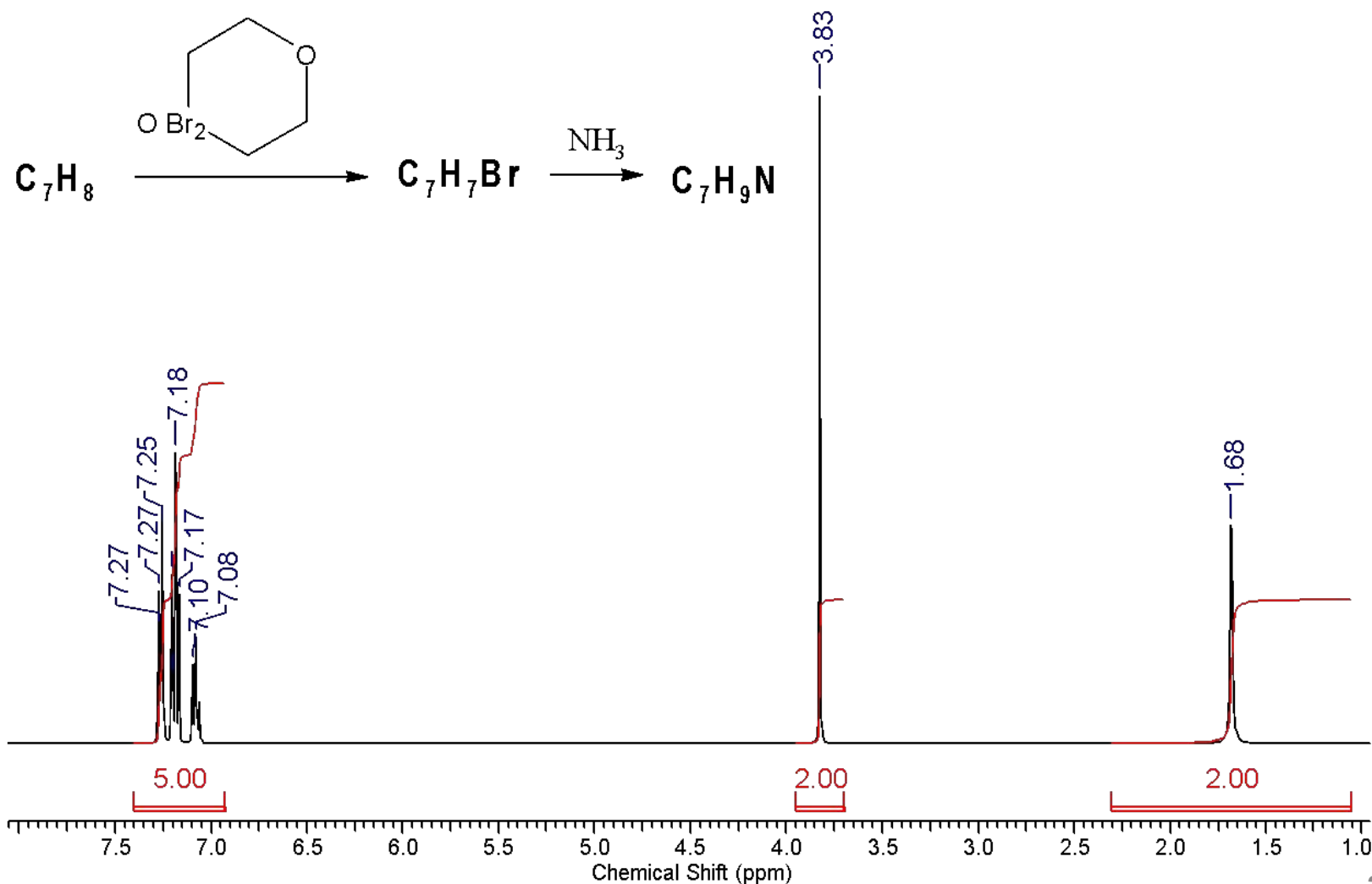


Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Ответ: $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, бензиламин

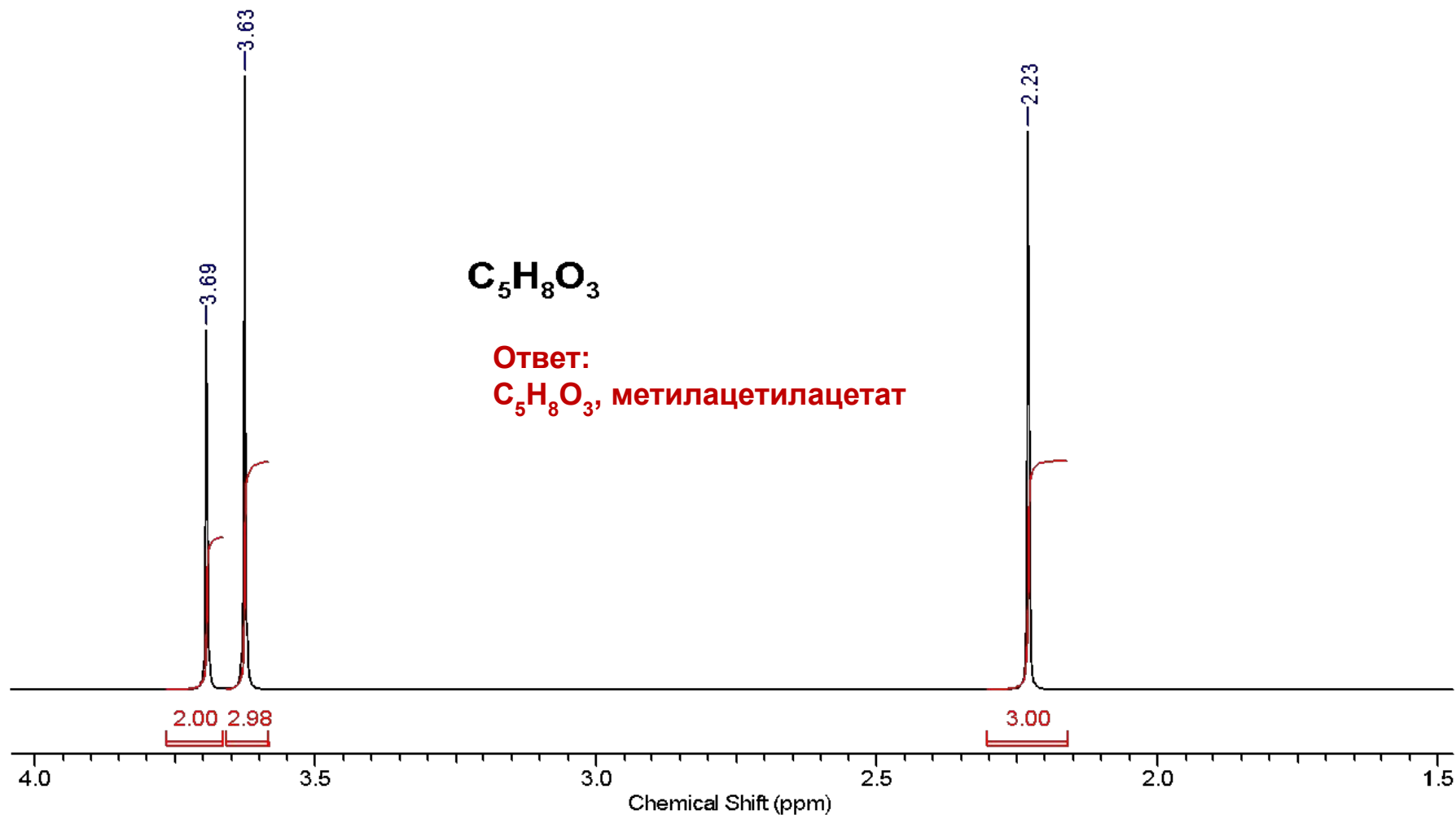
Задача 26 Установите строение соединения с брутто-формулой $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, спектр ^1H ЯМР которого приведён ниже. Этот продукт образуется в две стадии из углевода C_7H_8 последовательной обработкой диоксандибромидом и избытком аммиака. Мультиплетность не имеет значения.



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

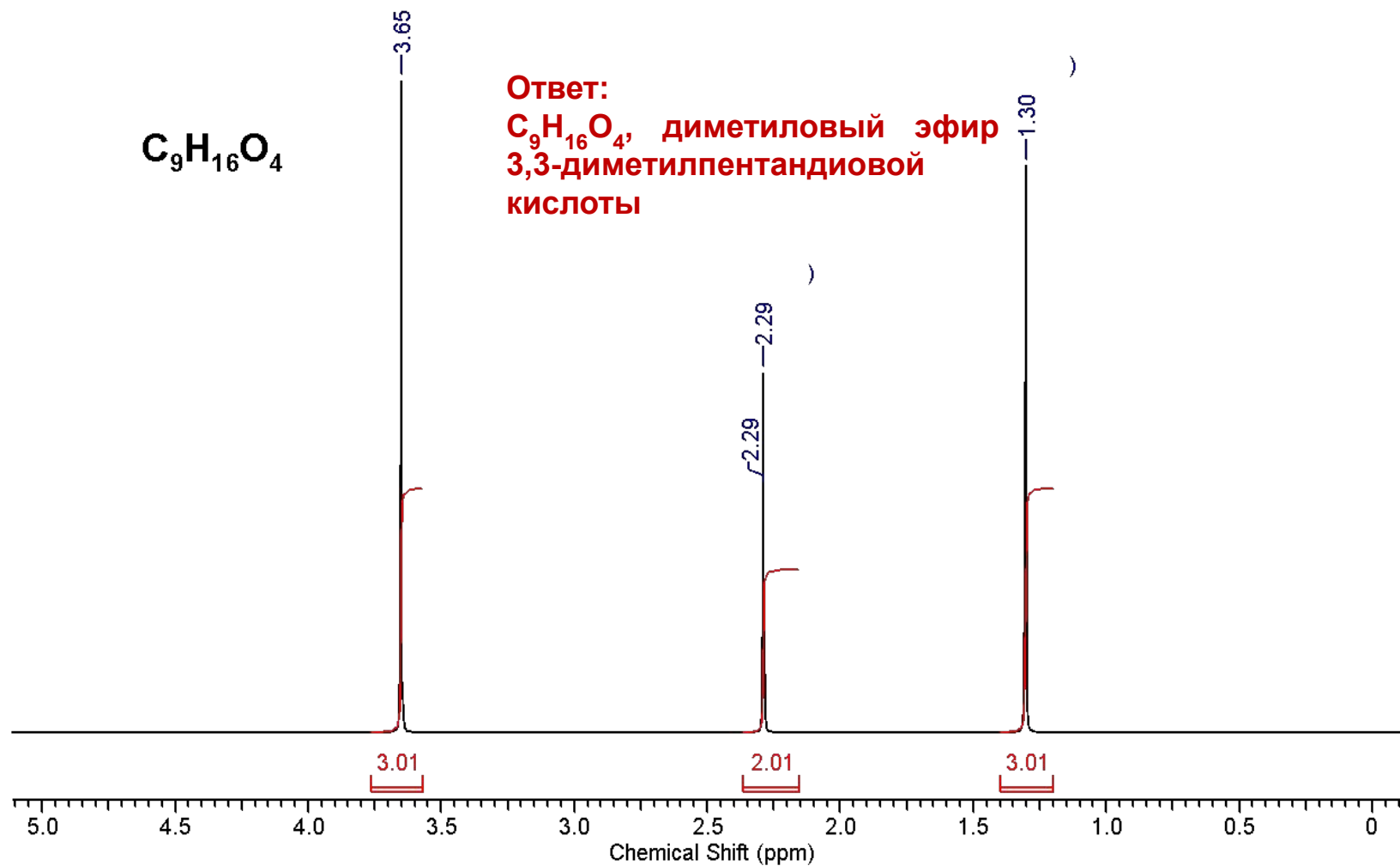
Задача 27 Соединение $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ имеет спектр ^1H ЯМР представленный на спектре. Изобразите структурную формулу.



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

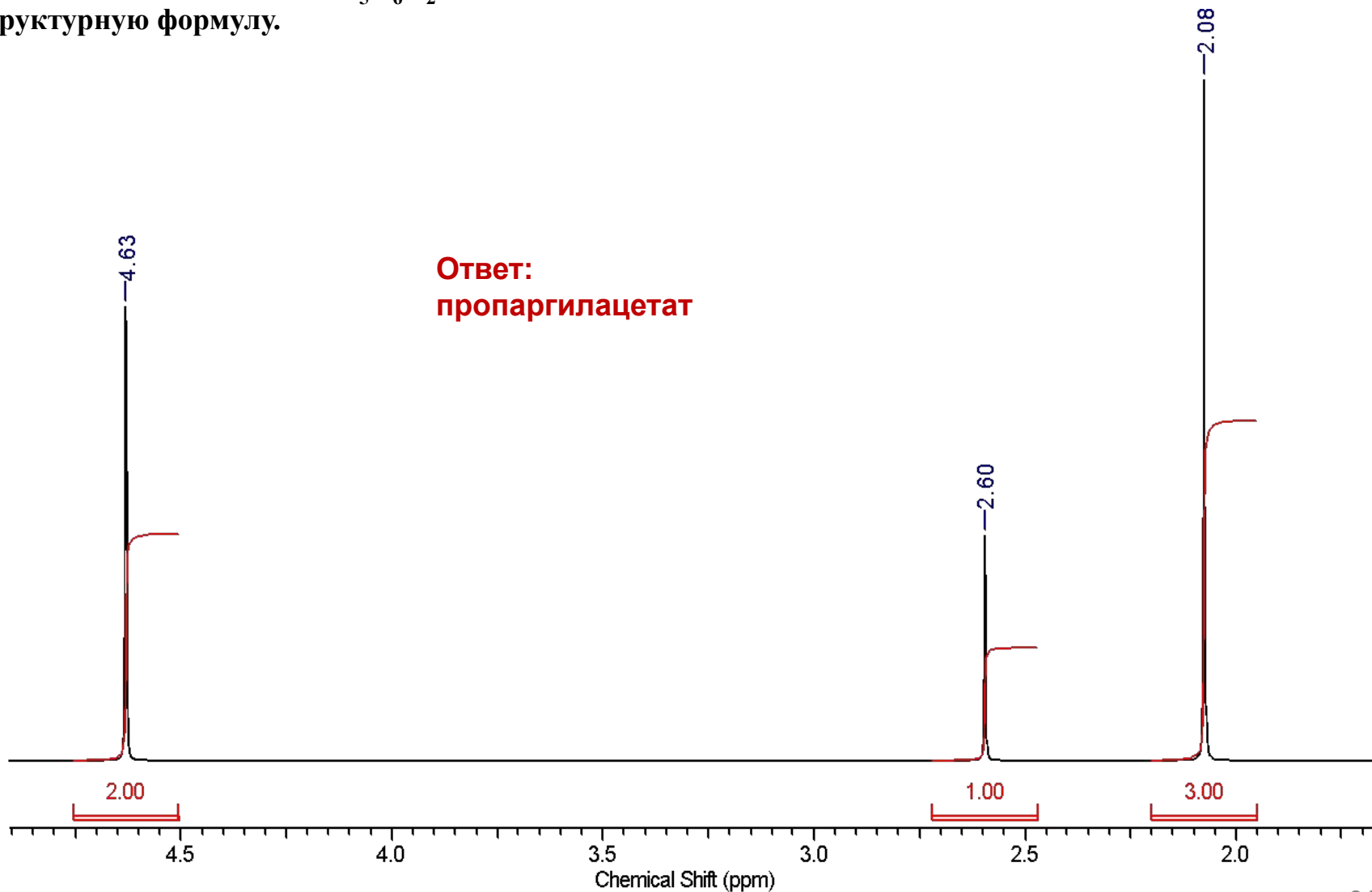
Задача 28 Соединение $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ имеет спектр ^1H ЯМР представленный на спектре. Изобразите структурную формулу.



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 29 Соединение $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ имеет спектр ^1H ЯМР представленный на спектре. Изобразите структурную формулу.

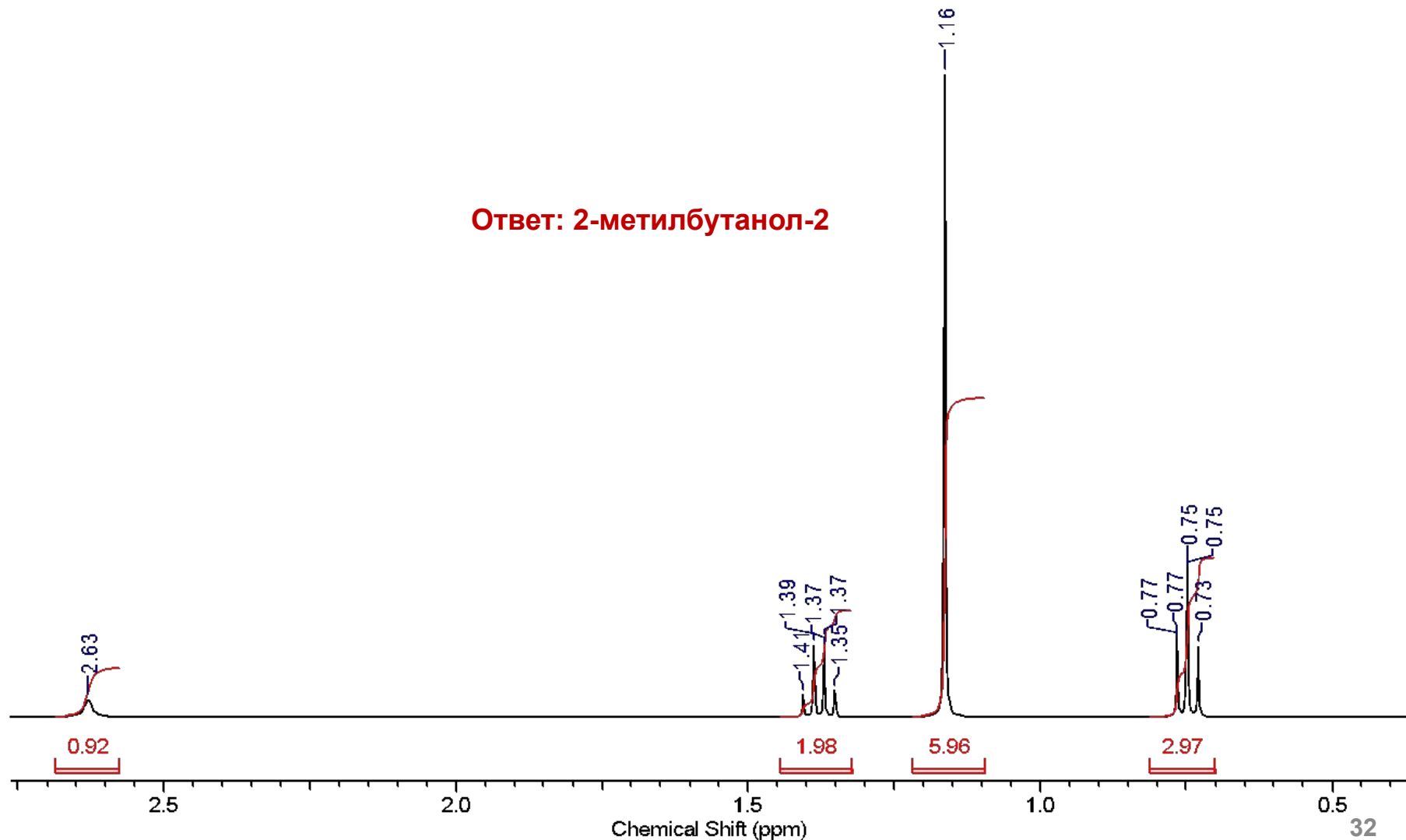


Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 30 Установите структуру основного продукта взаимодействия 2,2-диметилпропанола-1 с 20%-ой серной кислотой по спектру ^1H ЯМР (мультиплетность не имеет значения).

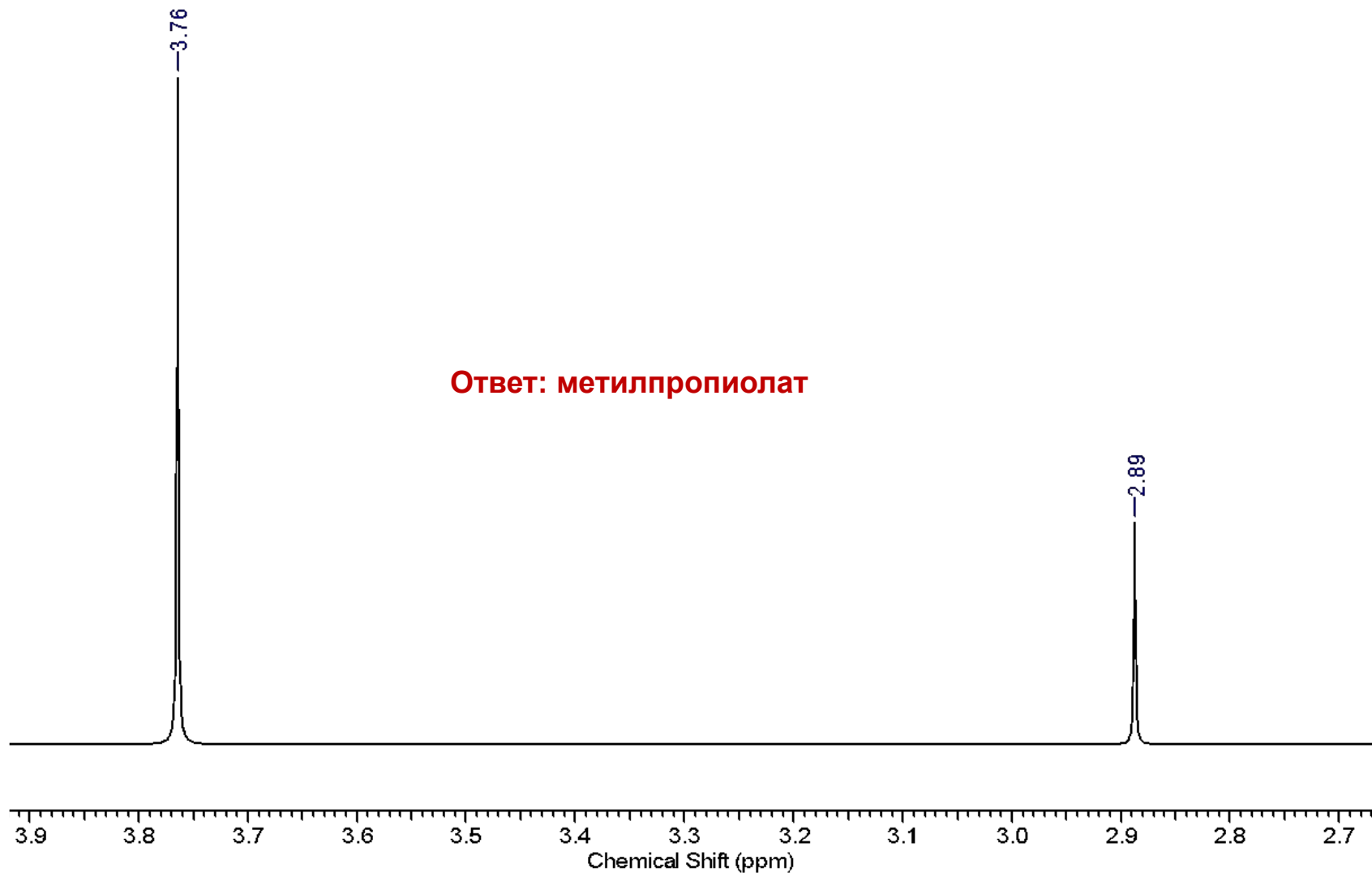
Ответ: 2-метилбутанол-2



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 31 Установите структуру соединения $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ по спектру ^1H ЯМР.



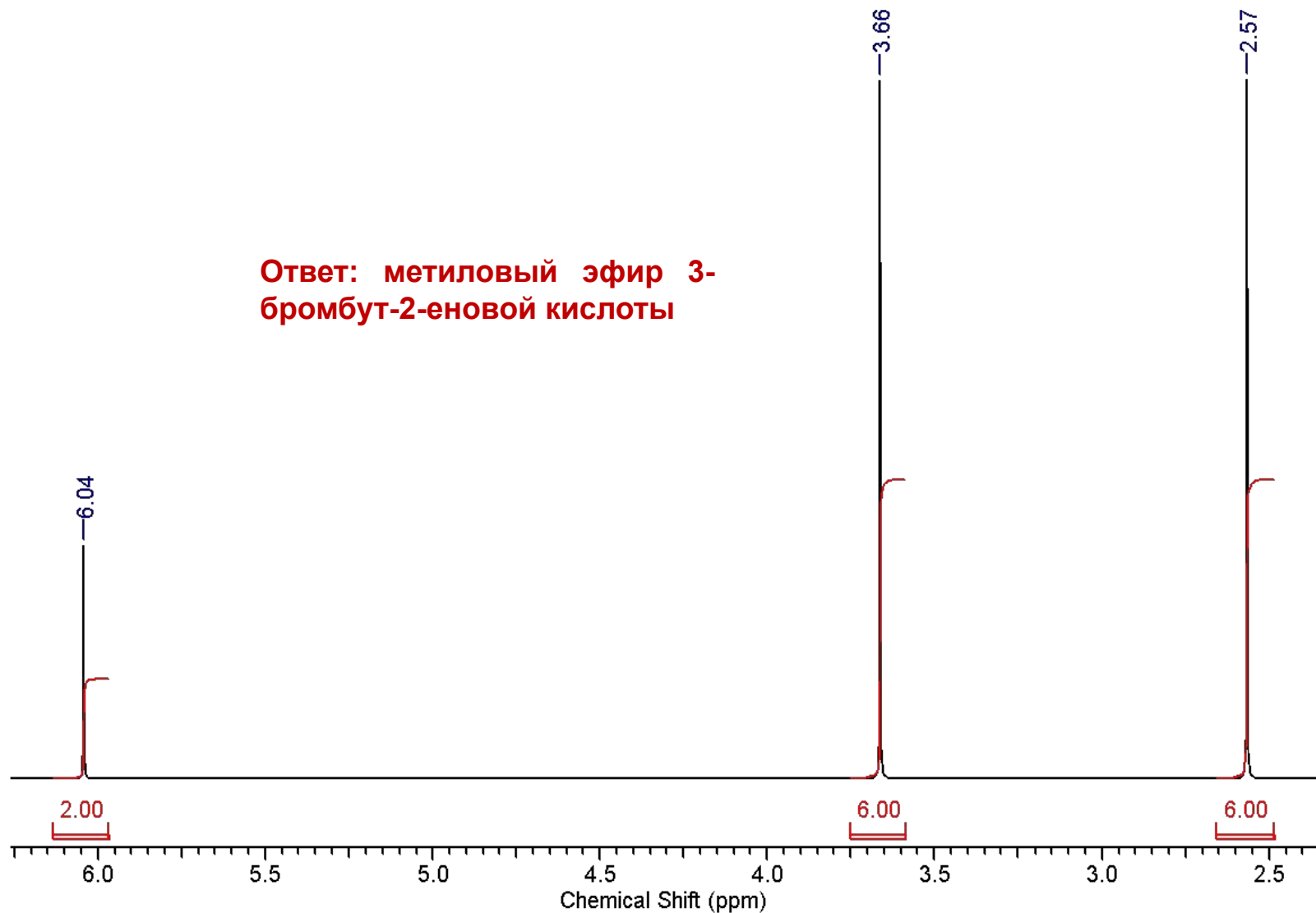
Ответ: метилпропионат

Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 33 Установите структуру одного из продуктов ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$) взаимодействия непредельного соединения с HBr по его спектру ^1H ЯМР.

Ответ: метиловый эфир 3-бромбут-2-еновой кислоты



Простые спектры ^1H ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 34 Установите строение углеводорода C_6H_8 по его спектру ^1H ЯМР

Ответ: 4-метилпент-3-ен-1-ин

