

Měření a interpretace NMR spekter

Bohumil Dolenský

E-mail : dolenskb@vscht.cz

Telefon : (+420) 220 44 4110

Místnost : budova A, místnost 28

www : <http://www.vscht.cz/anl/dolensky/technmr/index.html>

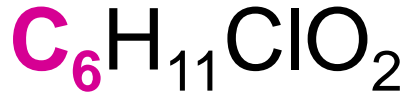
Stanovení struktury látky $C_6H_{11}ClO_2$ pomocí NMR spekter

^{13}C NMR spektra a isotopový efekt

verze 28. 1. 2022

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR

Šumový (též širokopásmový, nespecifický) dekapling určitých jader (zde ^1H) ruší jejich spin-spinové interakce s ostatními jádry (zde ^{13}C)
Interakce nedekaplovaných jader však zůstávají zachovány (zde ^2H)



-109.89

77.43
77.00
76.58
75.23
71.46
67.25
63.26

45.81
44.36

30.68
26.68
25.08

C1, 109.9 **C4**, 44.4
C2, 75.2 **C5**, 26.7
C3, 67.3 **C6**, 25.1

Skutečnost, že je každý uhlík jiný znamená, že se jedná o nesymetrickou molekulu

C1

Signál rozpouštědla $^{13}\text{C}_2\text{HCl}_3$
Spin ^2H je roven 1
Multiplicita $2 \cdot I \cdot n + 1 = 3$
Triplet 1:1:1
 $77,43 - 77,00 = 0,43 \text{ ppm}$
 $77,00 - 76,58 = 0,42 \text{ ppm}$
 $0,42 \text{ ppm} \cdot 75,5 \text{ MHz} = 32 \text{ Hz}$

C2

C3

Nečistoty ?

Produkty rozkladu ?

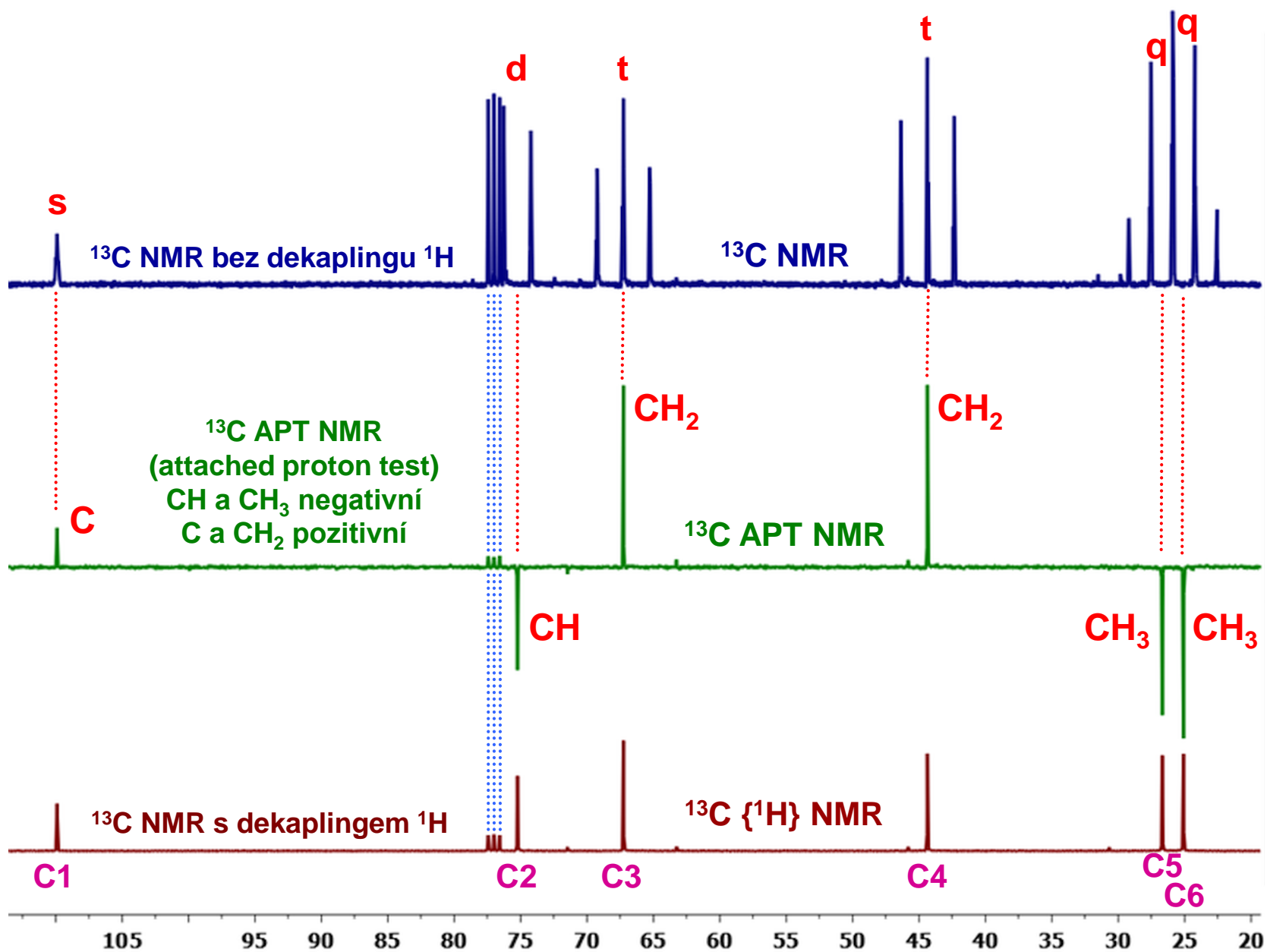
C4

C5

C6

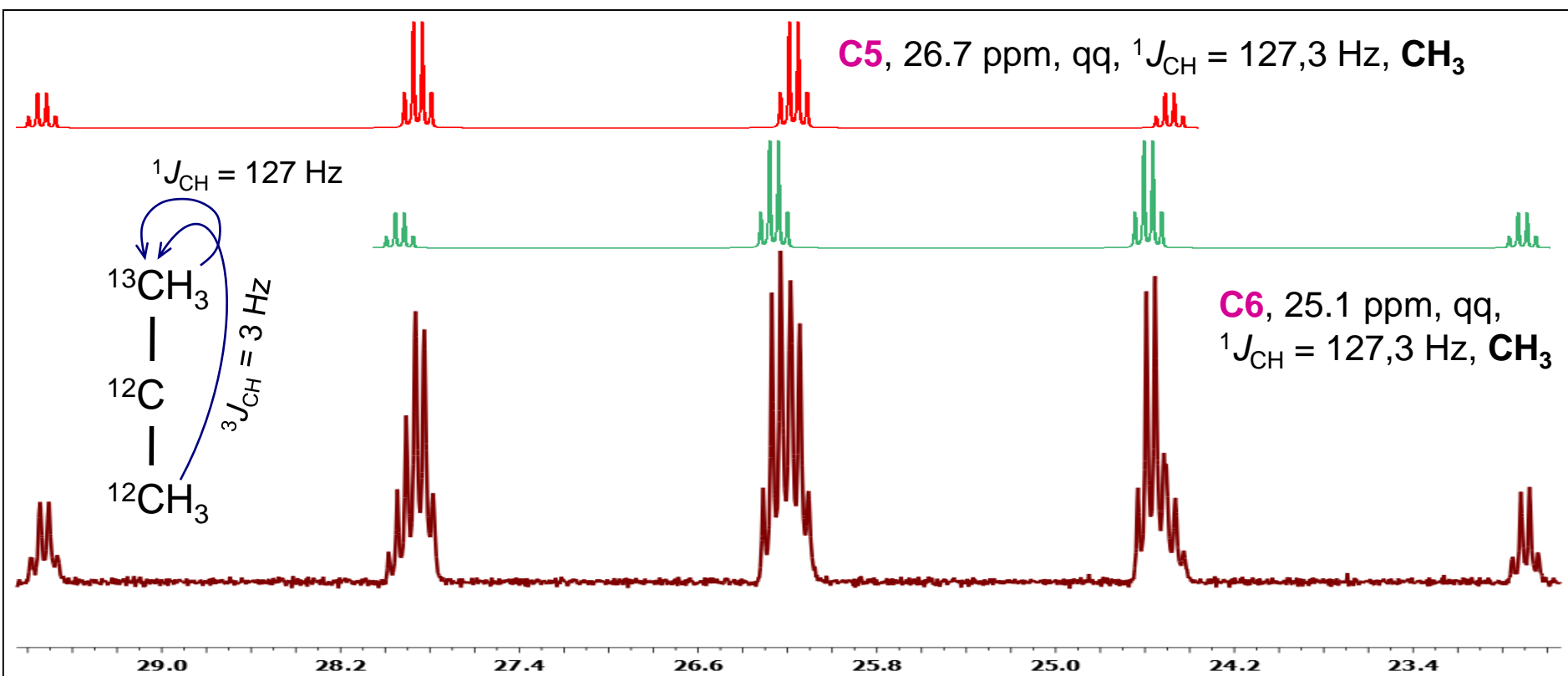
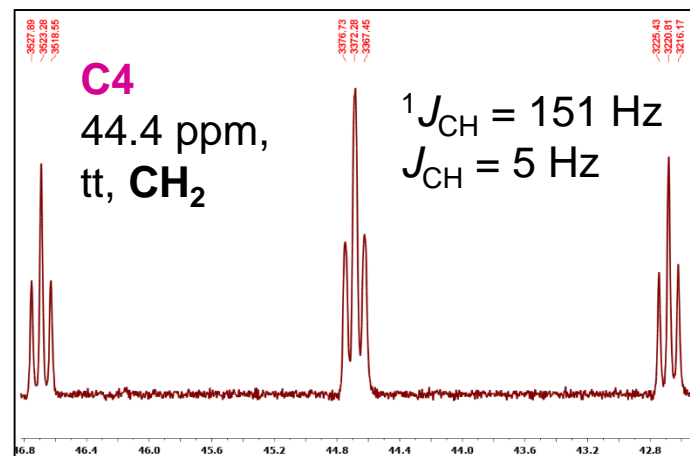
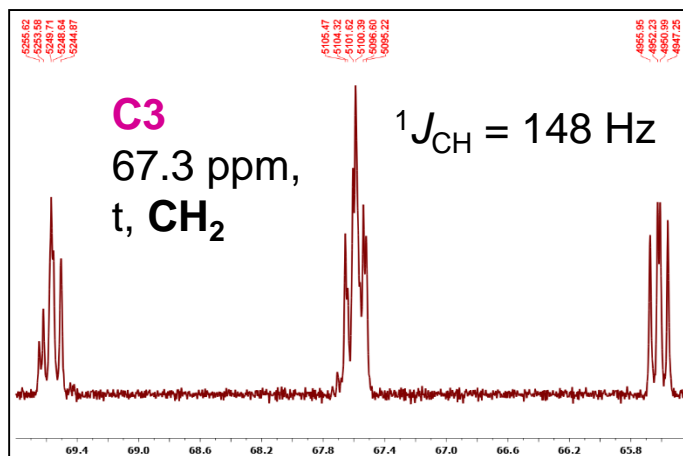
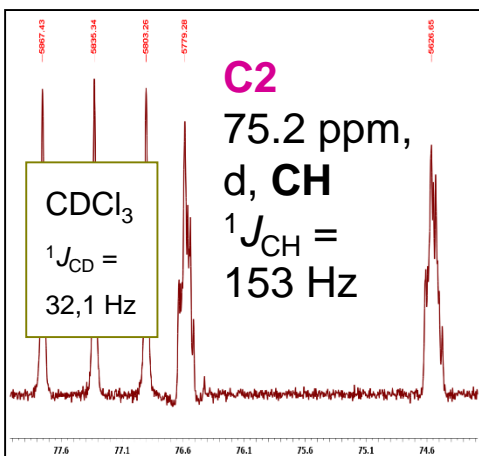
110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25

^{13}C NMR (^1H dec. off, APT, ^1H dec. On) látky $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$



5867,43
5835,34
5803,26

^{13}C NMR (^1H dec. Off) signály látky $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$



Interakční konstanty ^1H - ^{13}C přes jednu vazbu

Korelace chemických posunů ^1H versus ^{13}C
interagujících přes jednu vazbu

$$^1J_{\text{HC}} = 110 - 320 \text{ Hz}$$

$\text{C}(\text{sp}^3)$ 110-160

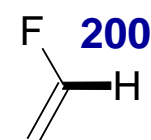
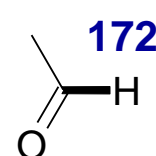
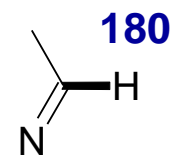
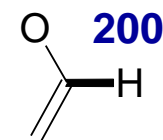
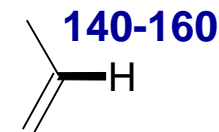
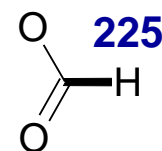
$\text{C}(\text{sp}^2)$ 140-220

$\text{C}(\text{sp})$ 250-320

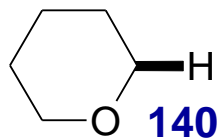
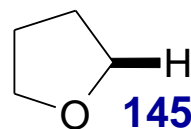
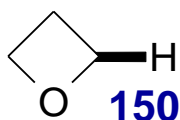
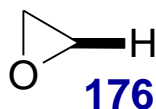
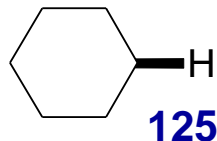
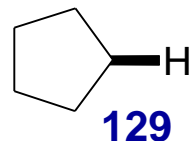
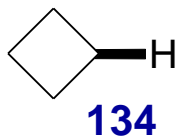
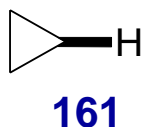
hybridizace sp



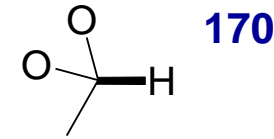
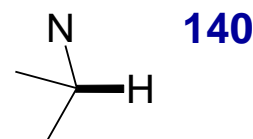
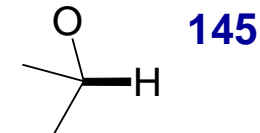
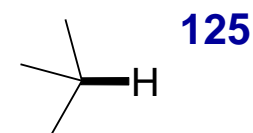
hybridizace sp^2



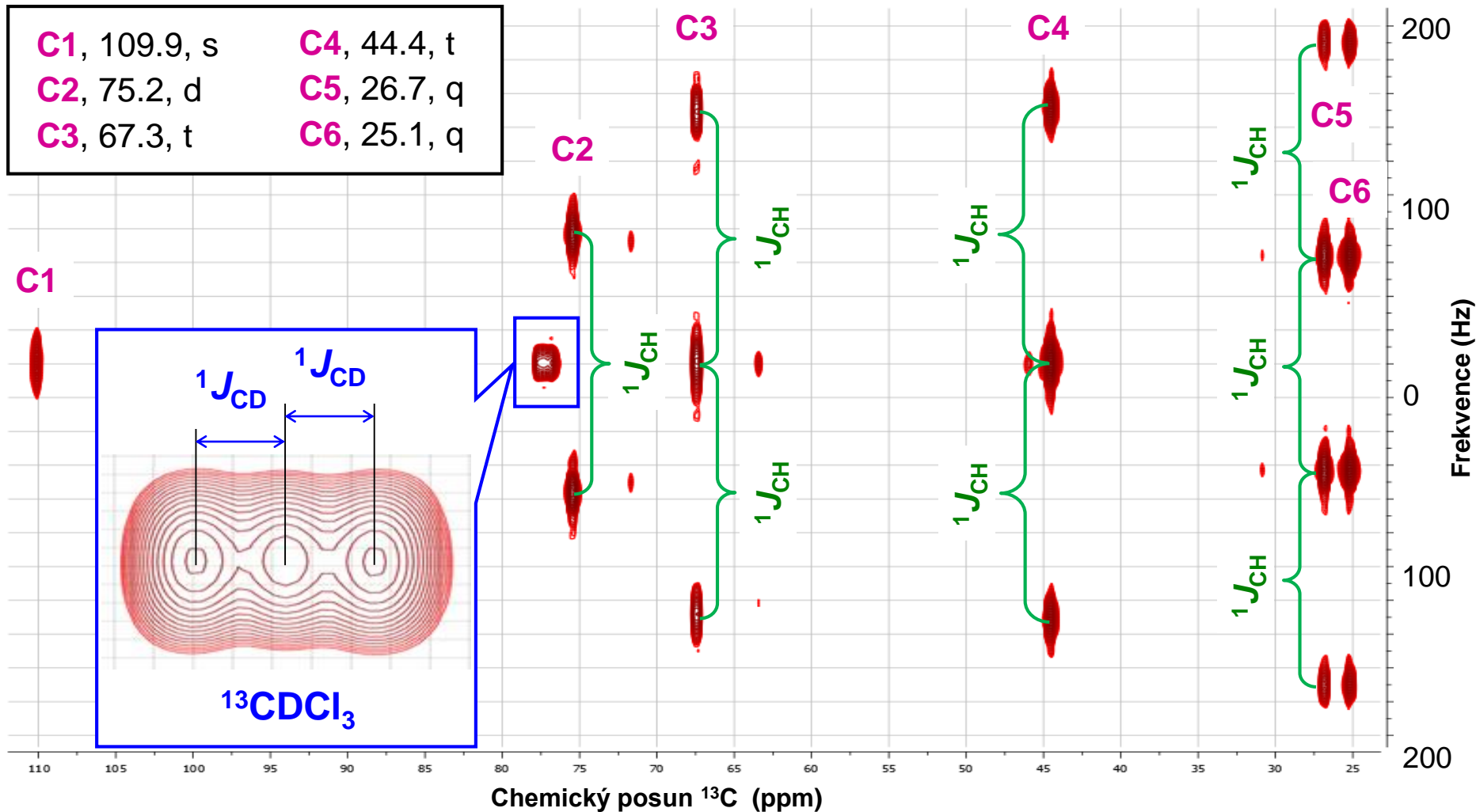
vliv velikosti cyklu



hybridizace sp^3



^{13}C - ^1H J -resolved 2D NMR látky $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$



V ose x jsou chemické posuny uhlíkových atomů $\sim ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektrum

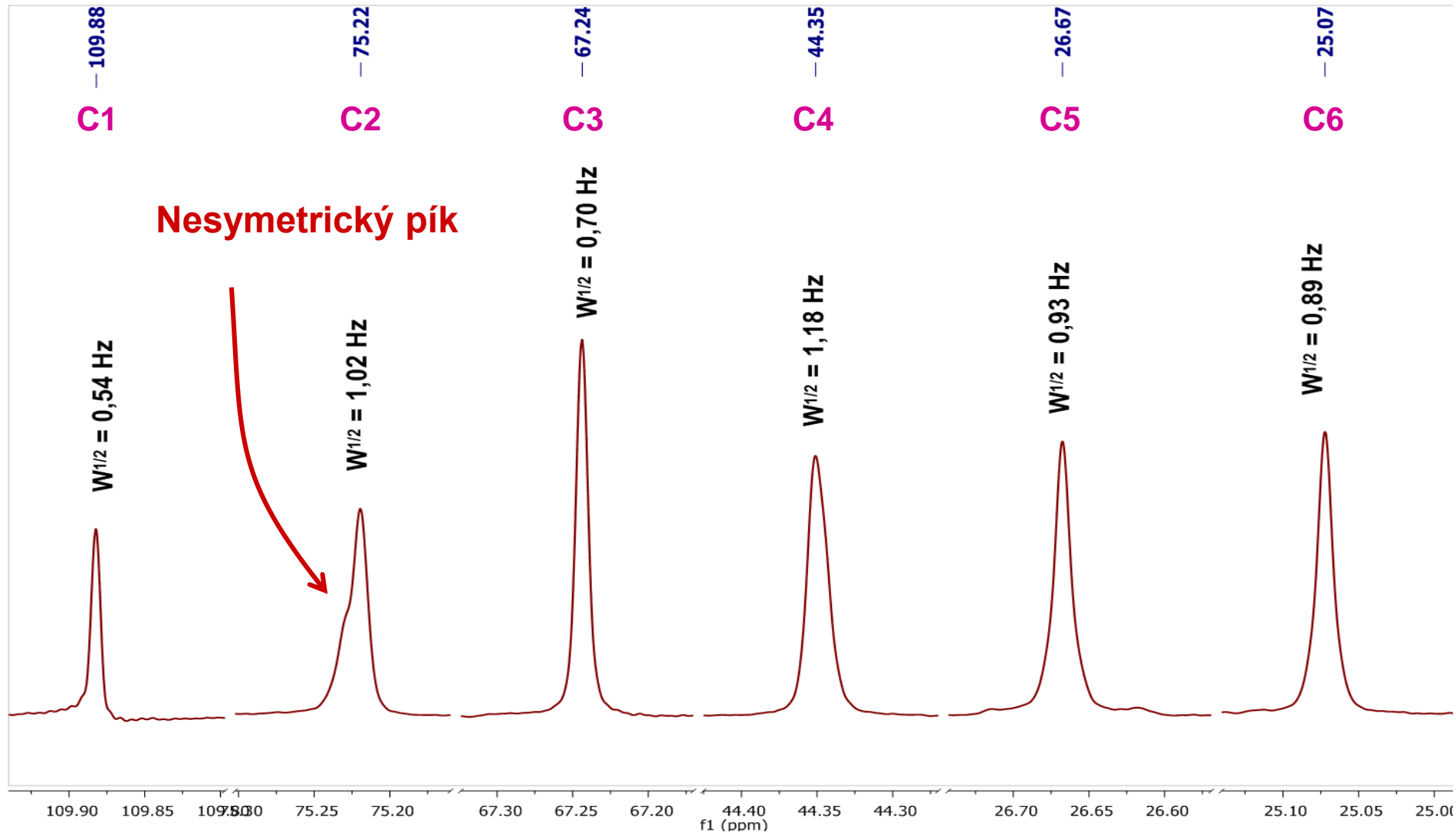
V ose y je jejich multiplicita s protony $\sim ^{13}\text{C}$ spektra

Multiplicita s jinými jádry je zachována v ose x (viz signál CDCl_3)

Tvar signálů ^{13}C NMR spektra látky $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ (isotopomery $^{13}\text{C}_1$ -isotopologů)

Šířka píků v polovině výšky souvisí zejména s rychlostí relaxace jádra

Nesymetrie individuálního píku může být důsledkem nečistoty či chemické výměny či ...



Stejná nesymetrie všech píků = artefakt = nízká homogenita pole (viz reference deconvolution)

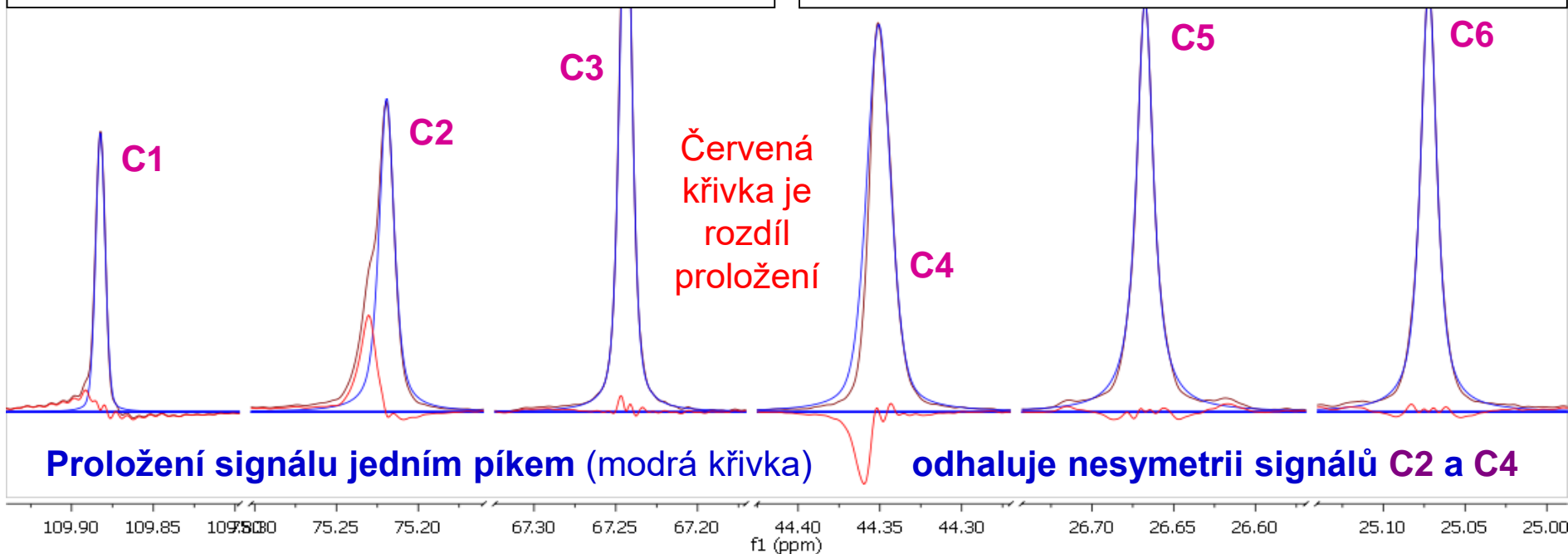
Tvar signálů ^{13}C NMR spektra látky $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ (isotopomery $^{13}\text{C}_1$ -isotopologů)

Dekonvoluce signálu (*line fitting*) C2

dva píky
1 : 3,5

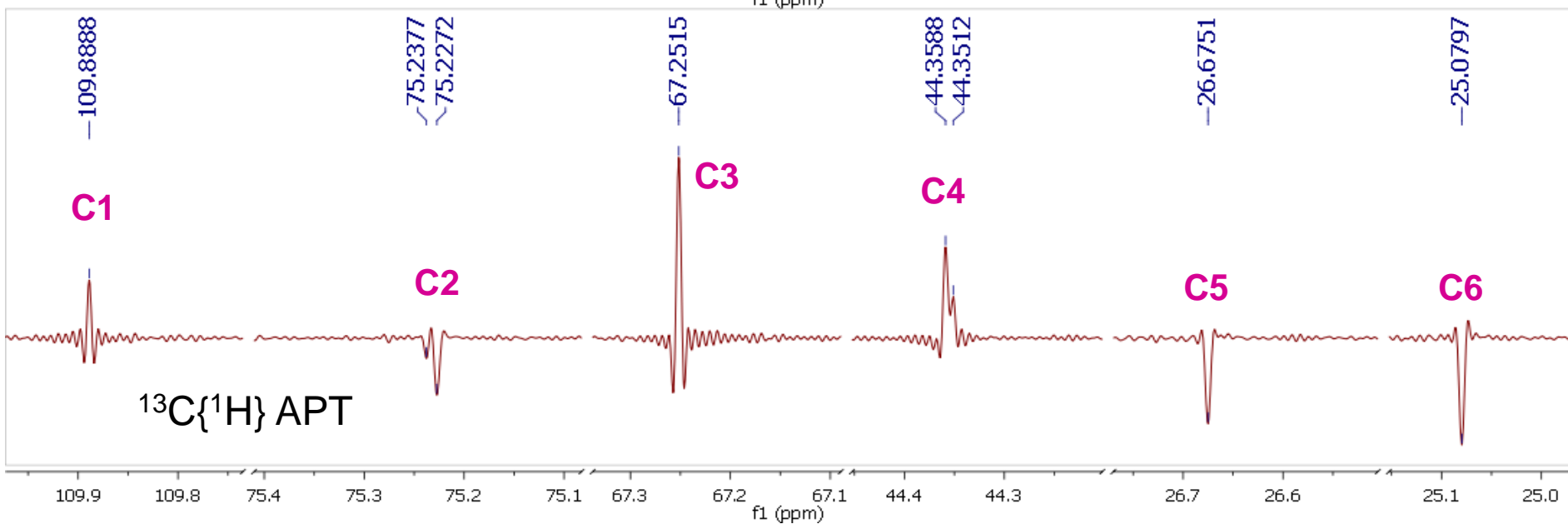
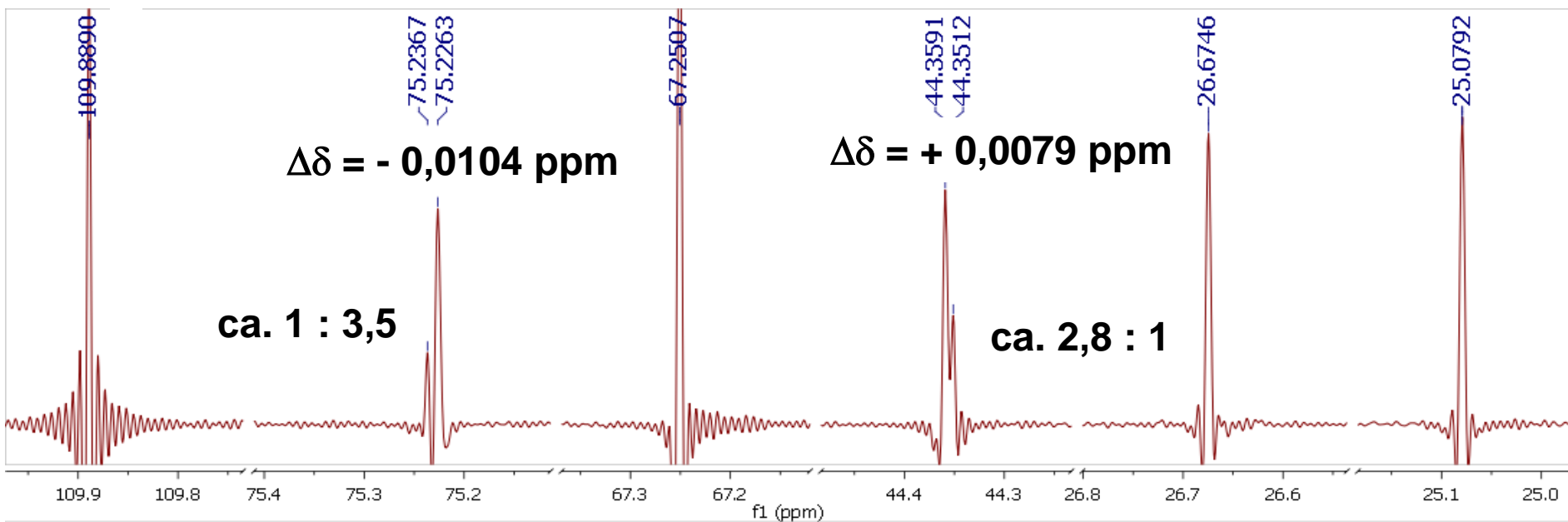
Dekonvoluce signálu (*line fitting*) C4

dva píky
1 : 2,8



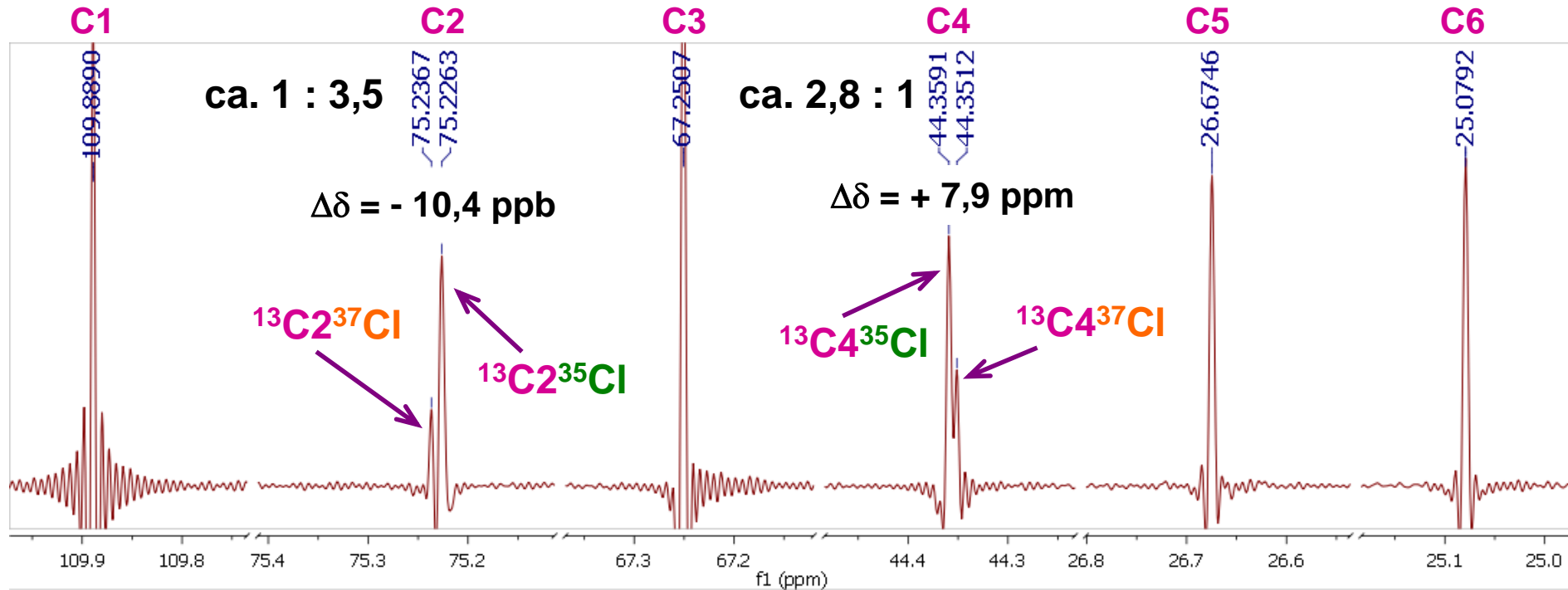
Tvar signálů ^{13}C NMR spektra látky $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ (isotopomery $^{13}\text{C}_1$ -isotopologů)

signály $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektra – zpracováno s důrazem na rozlišení



Isotopový efekt na chemický posun ^{13}C

Signály $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektra



^{35}Cl $I = 3/2$ výskyt 75,78 %

^{37}Cl $I = 3/2$ výskyt 24,22 %

Výskyt $^{35}\text{Cl} / ^{37}\text{Cl} = 3,1 : 1$

Isotopový efekt



^{13}C signály isotopologů $^{13}\text{C}^{37}\text{Cl}$ a $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}$ se obvykle překrývají (zde u C1, C3, C5 a C6)

Při vysokém rozlišení mohou být u některých pozorovány odděleně (zde u C2 a C4)

Isotopový efekt $^{35/37}\text{Cl}$ na chemický posun ^{13}C

Isotopology $\text{C}_6\text{H}_{11}(^{35}\text{Cl})\text{O}_2$ a $\text{C}_6\text{H}_{11}(^{37}\text{Cl})\text{O}_2$ se obecně liší všemi vlastnostmi

Rozdílná hmotnost isotopů způsobuje rozdíly v rovibrační rovnováze

$$A_r(^{35}\text{Cl}) = 34.968853$$

$$A_r(^{37}\text{Cl}) = 36.965903$$

$$\text{hmotnost } ^{37}\text{Cl} = 106 \% ^{35}\text{Cl}$$

Jelikož rozdíl hmotností není veliký, není velký ani rozdíl v chemických posunech ^{13}C signálů isotopologů

$${}^n\Delta\delta(^{13}\text{C}2)(^{35/37}\text{Cl}) = - 10,4 \text{ ppb}$$

$${}^n\Delta\delta(^{13}\text{C}4)(^{35/37}\text{Cl}) = + 7,9 \text{ ppb}$$

Ani ze znaménka isotopového efektu, ani z absolutní velikosti nelze jednoznačně stanovit řád isotopového efektu (n), tj. počet vazeb mezi chlorem a uhlíkem, na kterém efekt pozorujeme

V literatuře se lze setkat s výpočtem isotopového efektu jako rozdílu vlastnosti nižšího isotopu od vyššího, ale i obráceně → pro posouzení znaménka efektu je nutné znát způsob jeho výpočtu

Závěry z ^{13}C NMR spekter látky $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$

C1, 109.9, s, **C**

C2, 75.2 ppm, d, 153 Hz, **CH**

C3, 67.3 ppm, t, 148 Hz, **CH₂**

C4, 44.4 ppm, tt, 151, 5 Hz, **CH₂**

C5, 26.7 ppm, qq, 127, 3 Hz, **CH₃**

C6, 25.1 ppm, qq, 127, 3 Hz, **CH₃**

Nepřítomnost signálů v oblasti nad 150 ppm prakticky vylučuje přítomnost jakékoli obvyklé C=O skupiny (ester, keton, aldehyd, močovina, ...).

Nepřítomnost dvou signálů v oblasti olefinických uhlíků (90-150 ppm) prakticky vylučuje jakoukoli C=C skupinu.

Jediným pravděpodobným vysvětlením stupně nenasycenosti (DBE = 1) je tedy přítomnost cyklu.

Chemický posun signálu **C1** je velmi vysoký a není na něj vázán žádný proton. Dle sumárního vzorce lze předpokládat, že na tento uhlík jsou buď vázány oba kyslíky nebo jeden kyslík a chlor. V tabulkách lze dohledat, že typický chemický posun uhlíků skupin O-C-O je v oblasti 85-110 ppm.

Chemický posun signálů **C2** a **C3** je také vysoký a spadá do oblasti typické například pro uhlíky vázané na kyslík (58-90 ppm). Velikost interakční konstanty $^1J_{\text{CH}}$ tomuto též vyhovuje (~145 Hz).

Chemický posun signálu **C4** je v oblasti typické například pro alkylchloridy (30-60 ppm). Velikost interakční konstanty $^1J_{\text{CH}}$ tomuto též vyhovuje (~150 Hz).

Chemický posun signálů **C5** a **C6** je typický pro uhlíky methylových skupin alkanů (0-30 ppm). Velikost interakční konstanty $^1J_{\text{CH}}$ tomuto též vyhovuje (~125 Hz).

Na signálu uhlíku **C2** pozorujeme isotopový efekt chloru v hodnotě -10,4 ppb, a na signálu uhlíku **C4** v hodnotě +7,9 ppb. Na ostatních signálech není isotopový efekt patrný.