

Měření a interpretace NMR spekter

Bohumil Dolenský

E-mail : dolenskb@vscht.cz

Telefon : (+420) 220 44 4110

Místnost : budova A, místnost A28

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

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

Odvození molekulové struktury

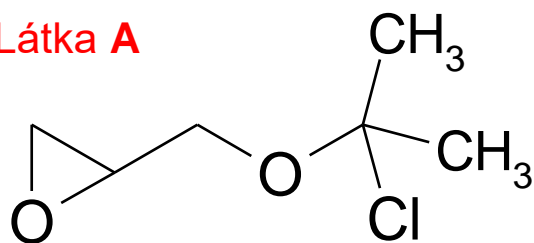
Adequate, isotopový efekt, predikce, nečistoty

verze 28. 1. 2022

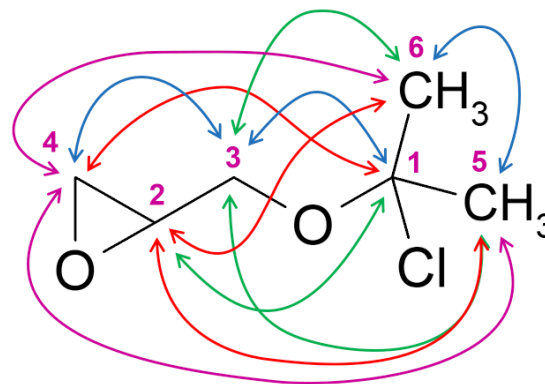
1,n-ADEQUATE

${}^2J_{CC}$ ${}^3J_{CC}$ ${}^4J_{CC}$ ${}^5J_{CC}$

Látka A

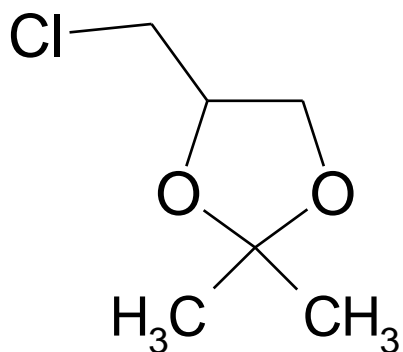


6 signálů v ${}^{13}C$
7 signálů v 1H

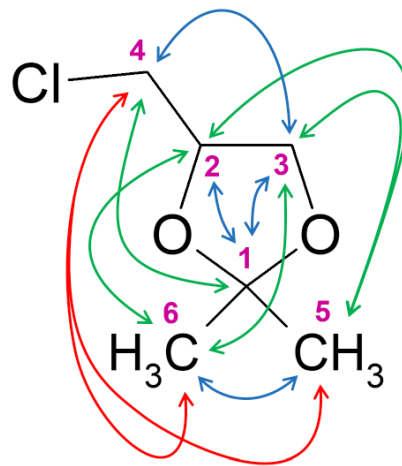


Měřitelná interakce ${}^5J_{CC}$
je u alifatických systémů
vzácná

Látka C



6 signálů v ${}^{13}C$
7 signálů v 1H

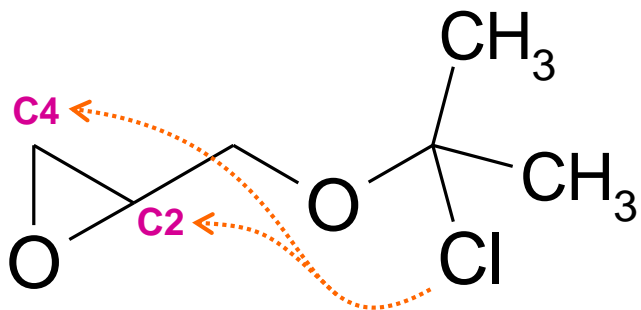


Žádná neočekávatelná
hodnota J_{CC}

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

Látka C

Látka A



$$n_{\Delta^{13}\text{C}2(^{35/37}\text{Cl})}$$

-10,4 ppb

$$n_{\Delta^{13}\text{C}4(^{35/37}\text{Cl})}$$

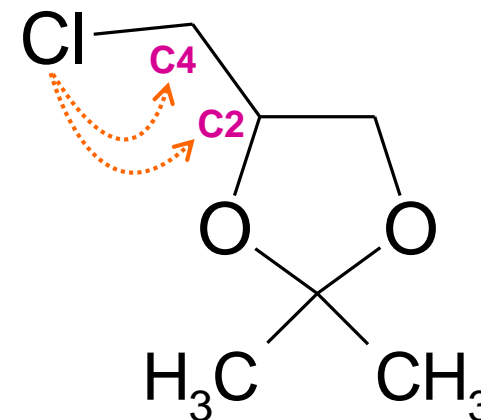
+7,9 ppb

$n = 4 \text{ a } 5$

$$1,2,3_{\Delta^{13}\text{C}}(^{35/37}\text{Cl})$$

$\sim 0 \text{ ppb}$

Nepravděpodobné



Obvyklé

$n = 1 \text{ a } 2$

$$3,4,5_{\Delta^{13}\text{C}}(^{35/37}\text{Cl})$$

$\sim 0 \text{ ppb}$

Ani ze znaménka isotopového efektu ani z absolutní velikosti nelze jednoznačně stanovit řád isotopového efektu, tj. počet vazeb mezi atomy

S rostoucím počtem vazeb mezi atomy isotopový efekt obvykle klesá

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

Predikce chemických posunů ^1H

obvykle $\pm 0,3$ ppm

Látky mají velmi rozdílnou strukturu a lze tedy předpokládat, že jejich ^1H a ^{13}C NMR spektra budou velmi odlišná. Typické chemické posuny a interakční konstanty mnoha strukturních fragmentů lze nalézt v tabulkách. Výrazně přesnější je

však využití počítačových programů, které

predikují chemické posuny

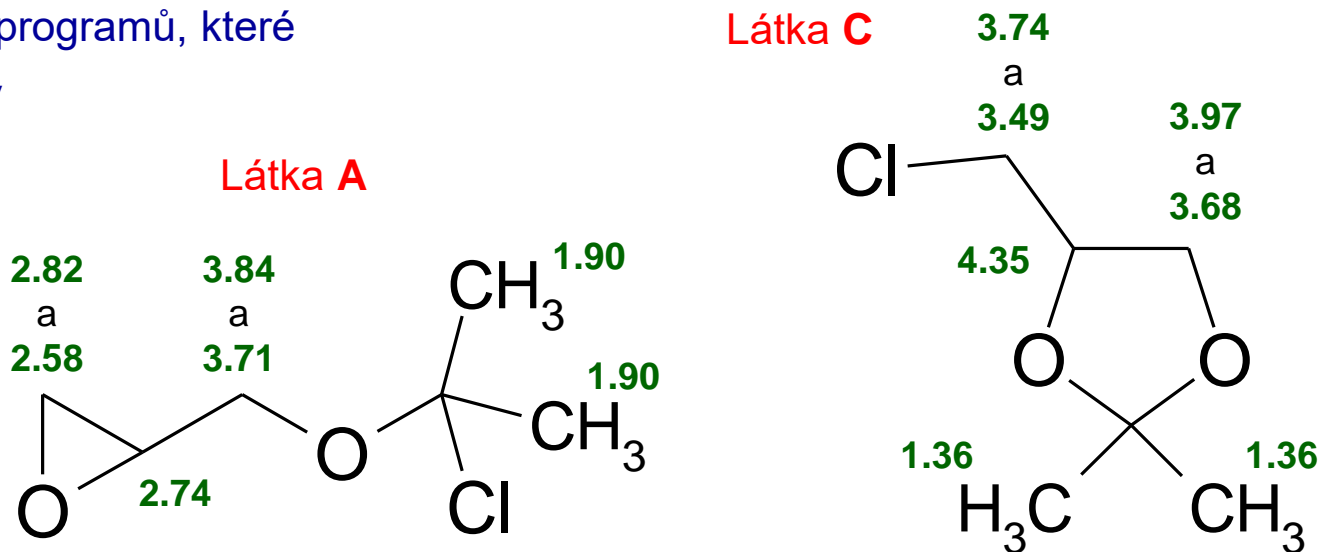
porovnáním struktury

s databázemi

obsahujících

statisíce

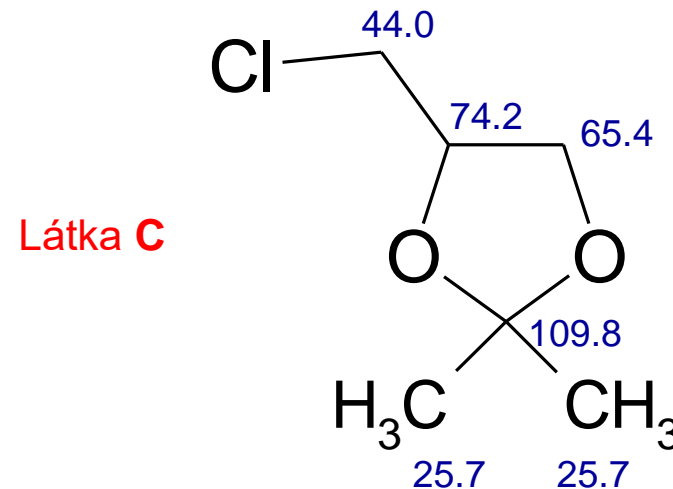
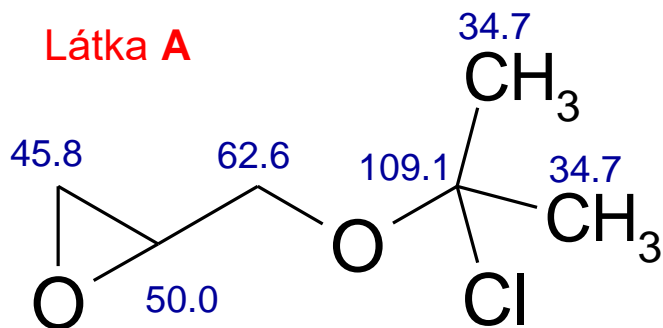
hodnot.



Chemické posuny (ppm) Experimentální	4.22	4.03	3.79	3.50	3.38	1.36	1.28
predikováno pro C	4.35 (+0.13)	3.97 (-0.06)	3.68 (-0.11)	3.74 (+0.24)	3.49 (+0.11)	1.36 (0.00)	1.36 (+0.08)
predikováno pro A	2.74 (-1.48)	3.84 (-0.19)	3.71 (-0.08)	2.82 (-0.68)	2.58 (-0.80)	1.90 (+0.54)	1.90 (+0.62)

Predikce chemických posunů ^{13}C

obvykle ± 2 ppm



Typická velikost $^1J_{\text{HC}}$ u epoxidů je ca. 176 Hz

Takto velká hodnota však nebyla naměřena ani u jednoho z uhlíků

Naměřené hodnoty kolem 150 Hz jsou charakteristické pro pětičlenné cykly s kyslíkem

Chemické posuny (ppm) experimentální	109,9	75,2	67,3	44,4	26,7	25,1
predikováno pro C	109,8 (-0,1)	74,2 (-1,0)	65,4 (-1,9)	44,0 (-0,4)	25,7 (-1,0)	25,7 (+0,6)
predikováno pro A	109,1 (-0,8)	50,0 (-25,2)	62,6 (-4,7)	45,8 (+1,4)	34,7 (+8,0)	34,7 (+9,6)

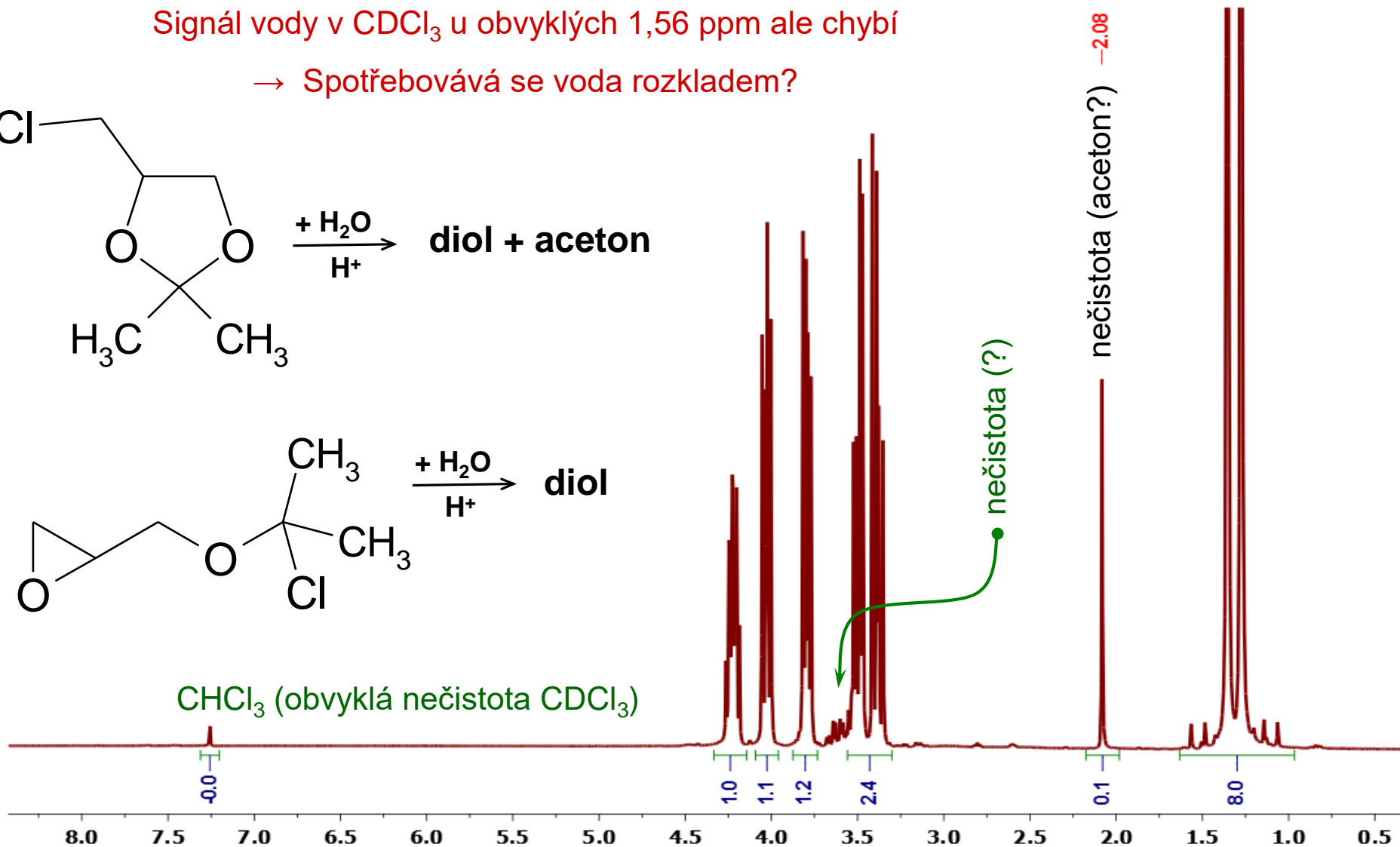
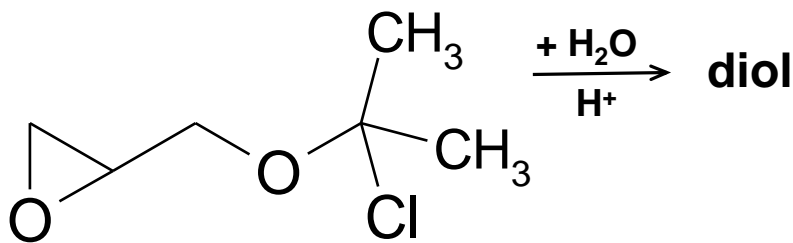
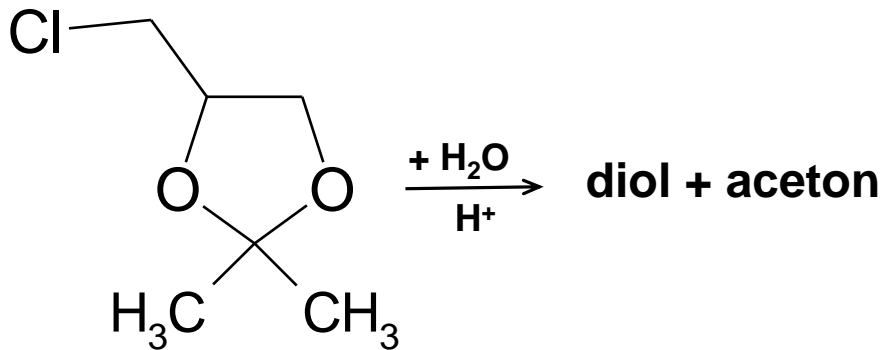
¹H NMR - stabilita studované látky

Opakované měření vzorku potvrdilo nárůst nečistot = **látka se rozkládá**

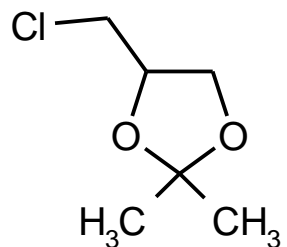
Voda je obvyklou nečistotou všech vzorků; nečistotou CDCl₃ je HCl

Signál vody v CDCl₃ u obvyklých 1,56 ppm ale chybí

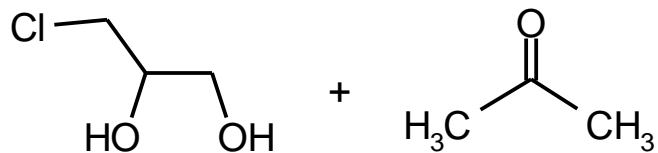
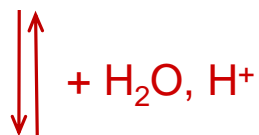
→ Spotřebovává se voda rozkladem?



¹³C NMR stabilita studované látky



Obvyklou
nečistotou
CDCl₃ je
voda a HCl



¹³C signály

71.43 ppm

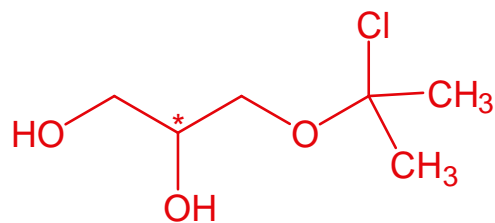
63.02 ppm

45.61 ppm

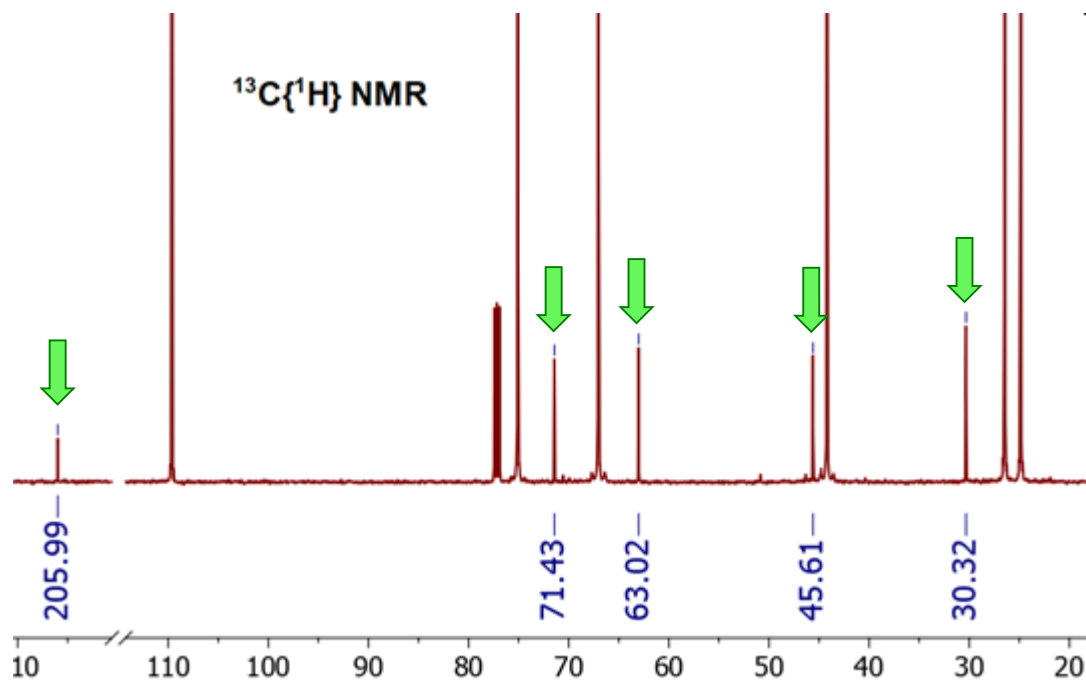
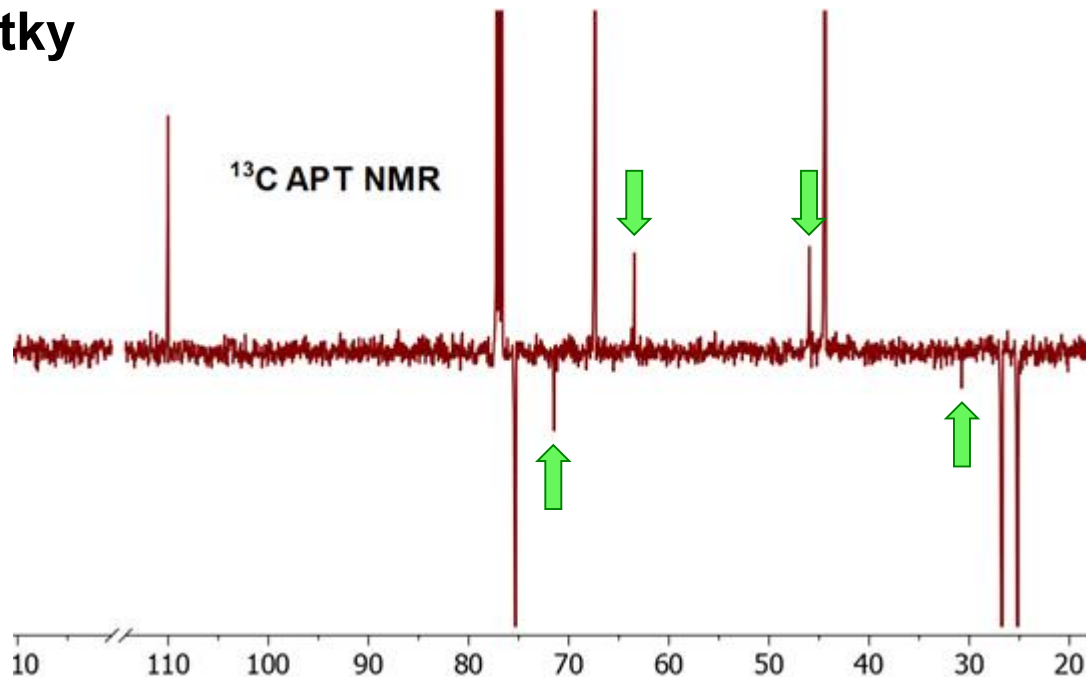
¹³C signály

205.99 ppm

30.32 ppm



šest signálů v ¹³C NMR



Molekulová struktura studované látky

