

# Простые спектры $^1\text{H}$ 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

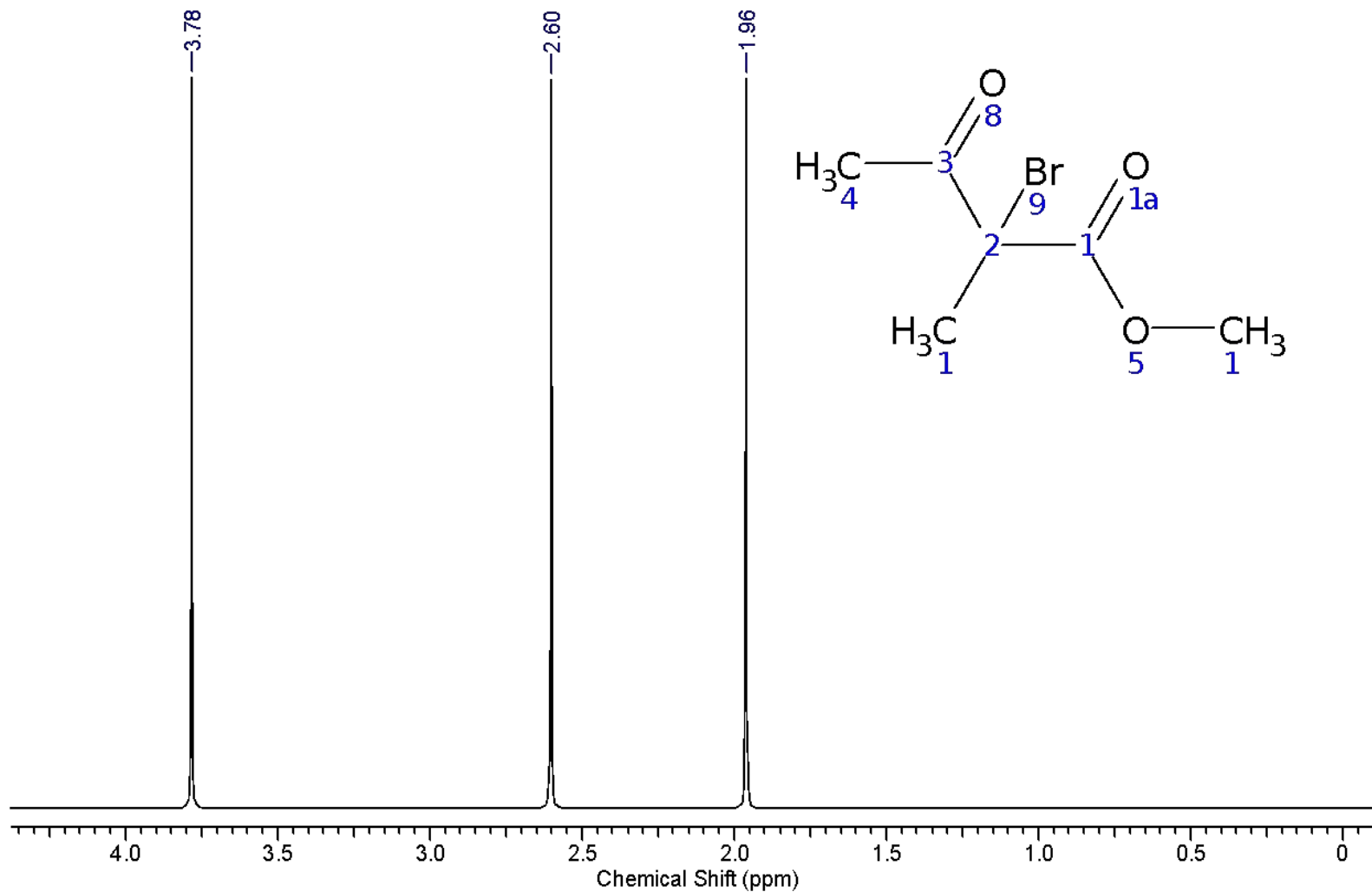
б) дихлорметан, бензол, ацетонитрил, ДМСО, *трет*-бутиловый спирт: 1.3, 2.1, 2.6, 5.3, 7.4 м.д.

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

# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Задача 2

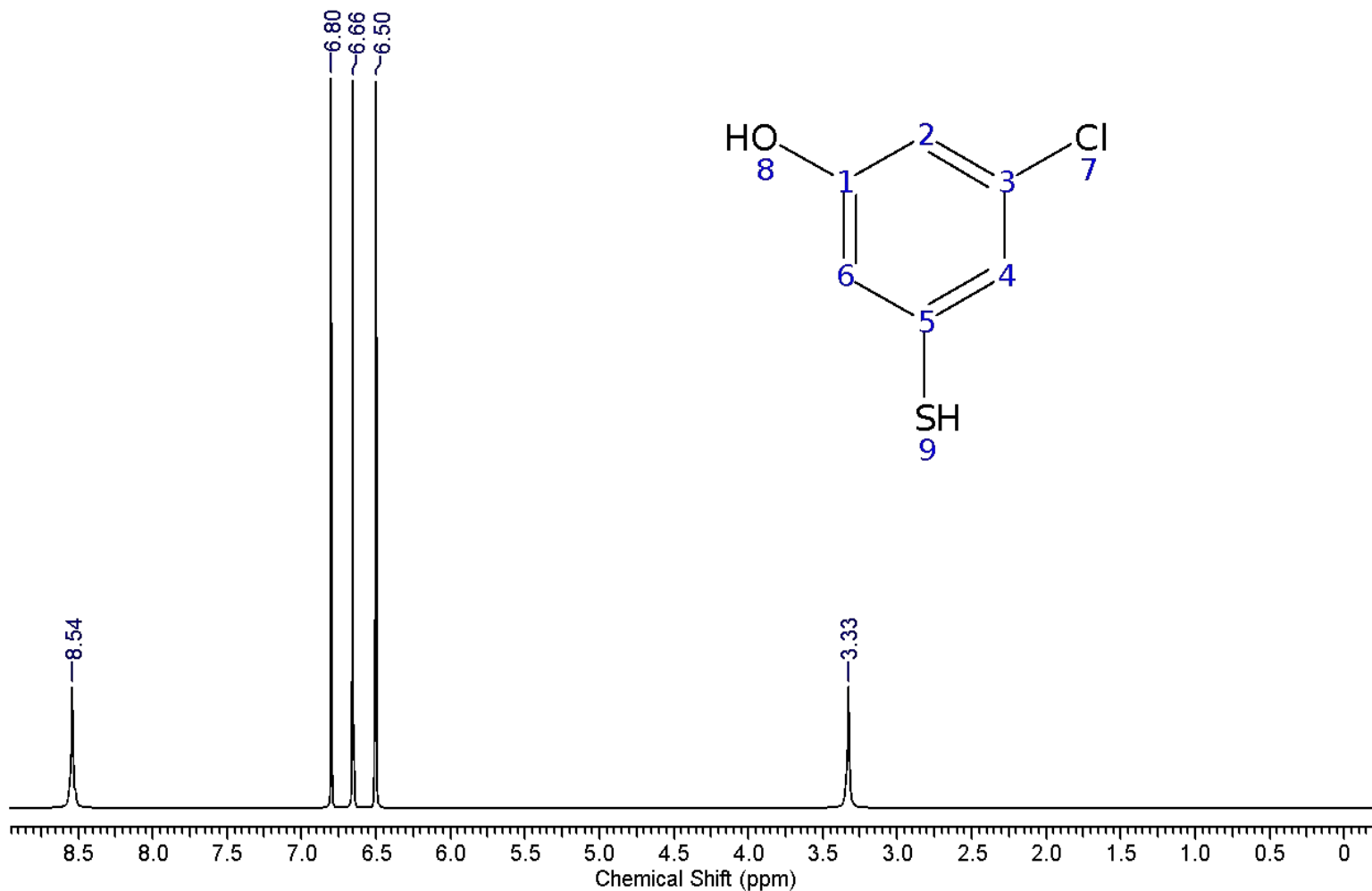
Проведите отнесение сигналов в спектре производного АУЭ



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Задача 3

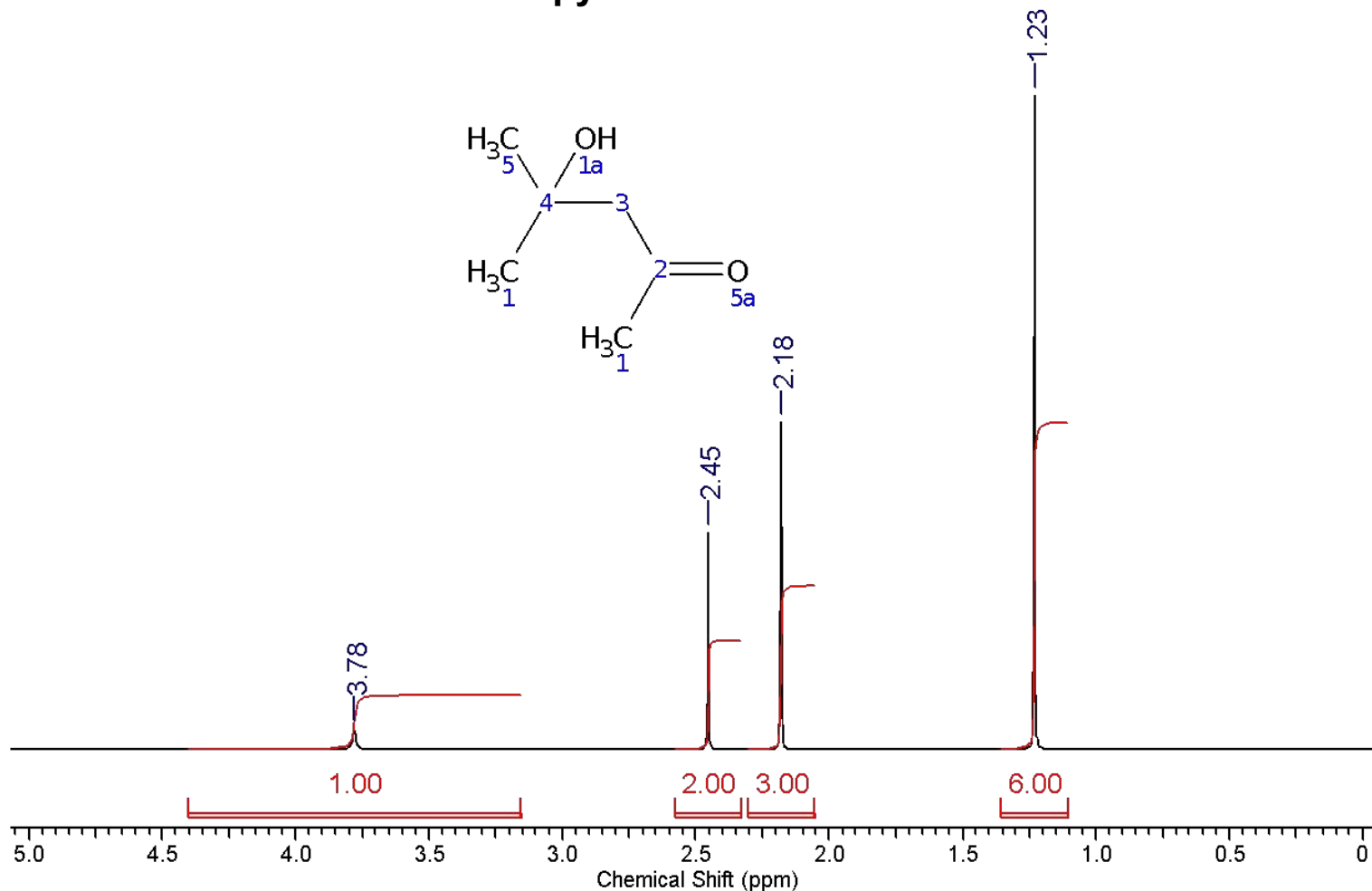
Проведите отнесение сигналов с спектре тризамещённого бензола, принимая во внимание, ЭО атомов: S – 2.6; Cl – 2.8; O – 3.5



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Задача 4

Сколько сигналов и с каким соотношением интенсивностей содержит спектр  $^1\text{H}$  ЯМР 4-метилпентанон-2-ола-4. Укажите примерную область химических сдвигов всех магнитно-неэквивалентных групп.



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Задача 5

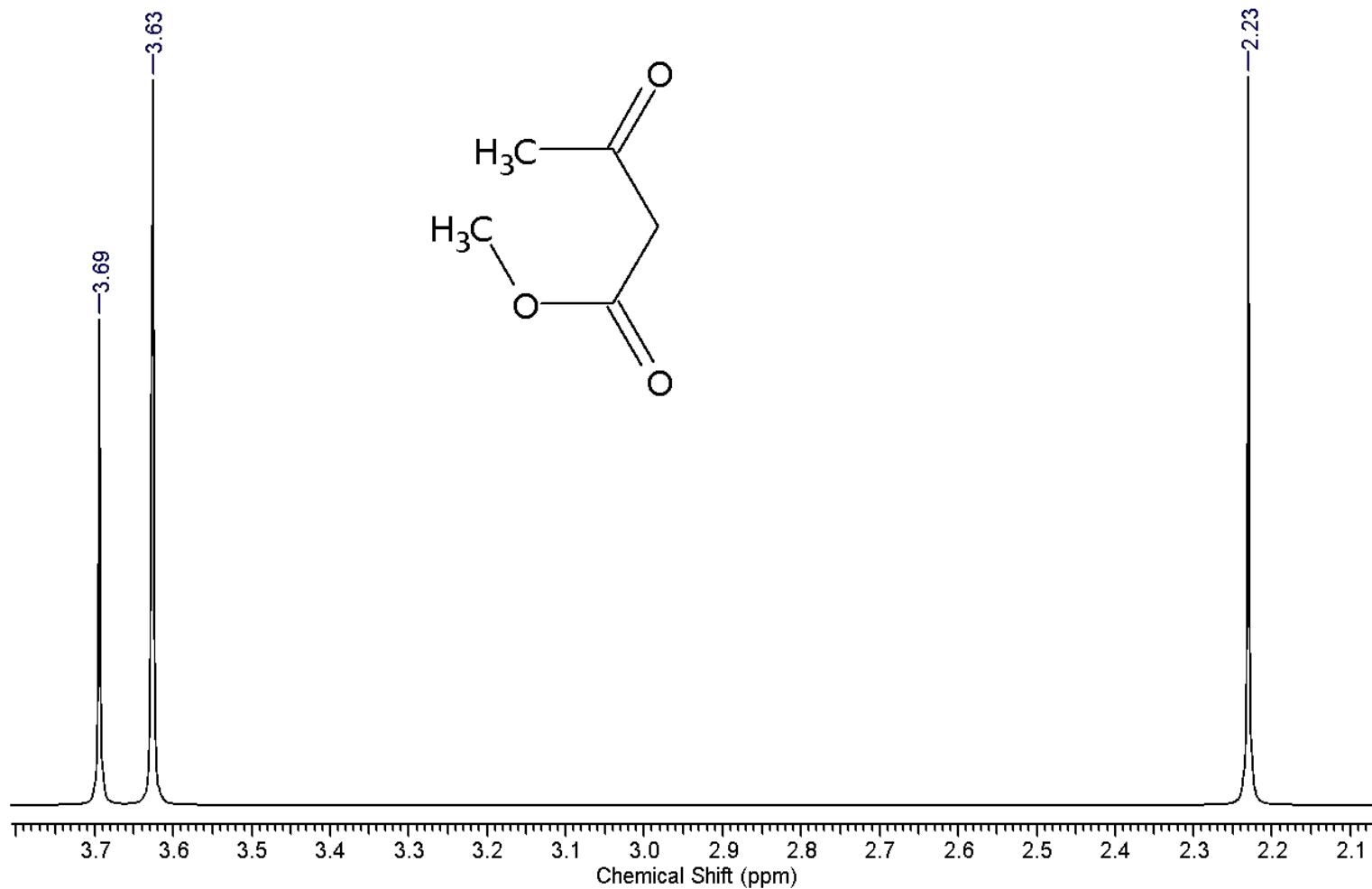
Сколько сигналов, и в какой области будет наблюдаться в спектрах следующих соединений: нитрометан, диметилмалонат, *пара*-ксилол

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

# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Интегрирование сигналов спектре. Количественный анализ

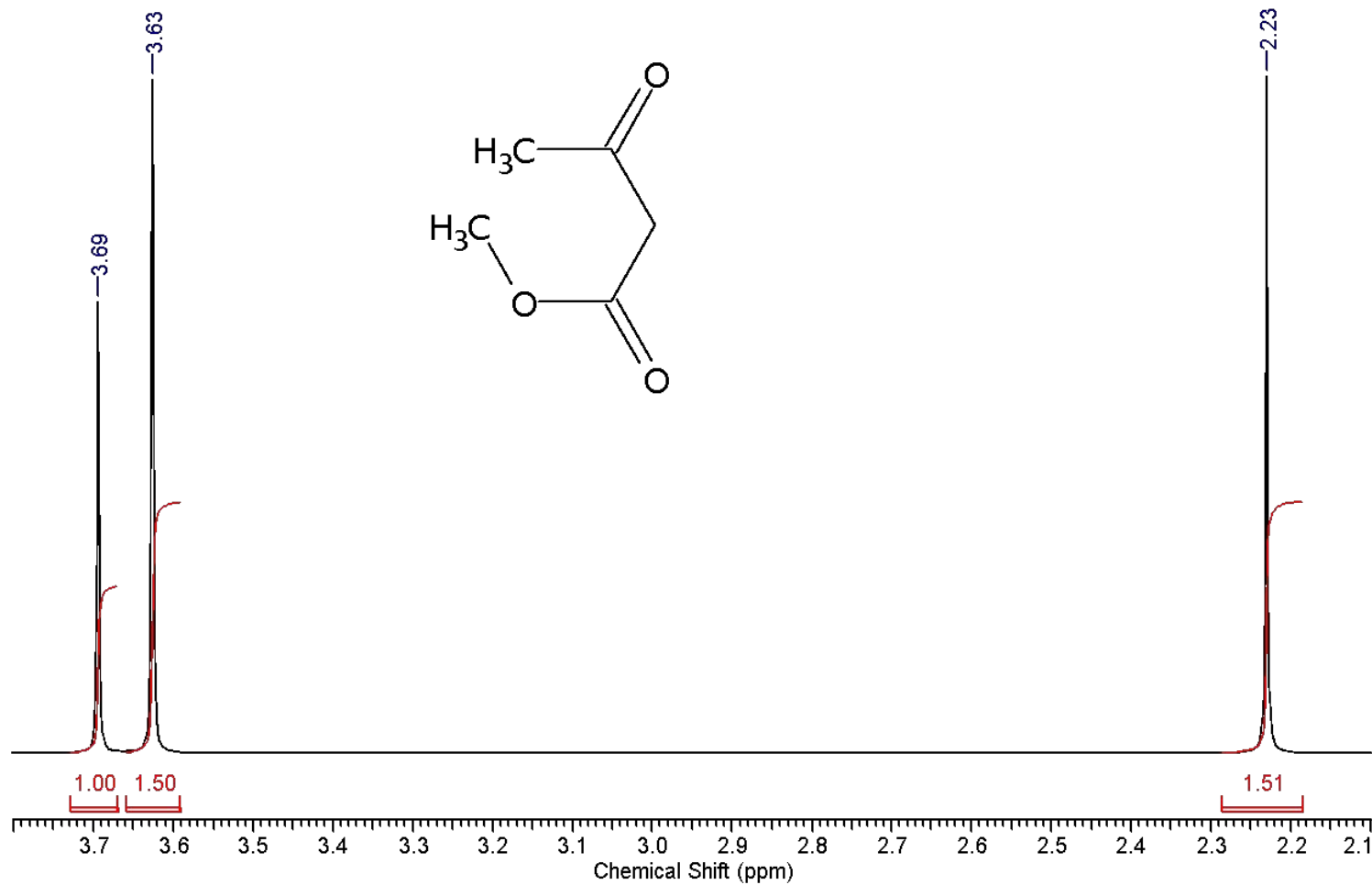
Интегрирование сигналов в протонных спектрах ЯМР позволяет проводить групповое отнесение сигналов и устанавливать молярное соотношение компонентов в смесях.



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

Интегрирование сигналов спектре. Количественный анализ

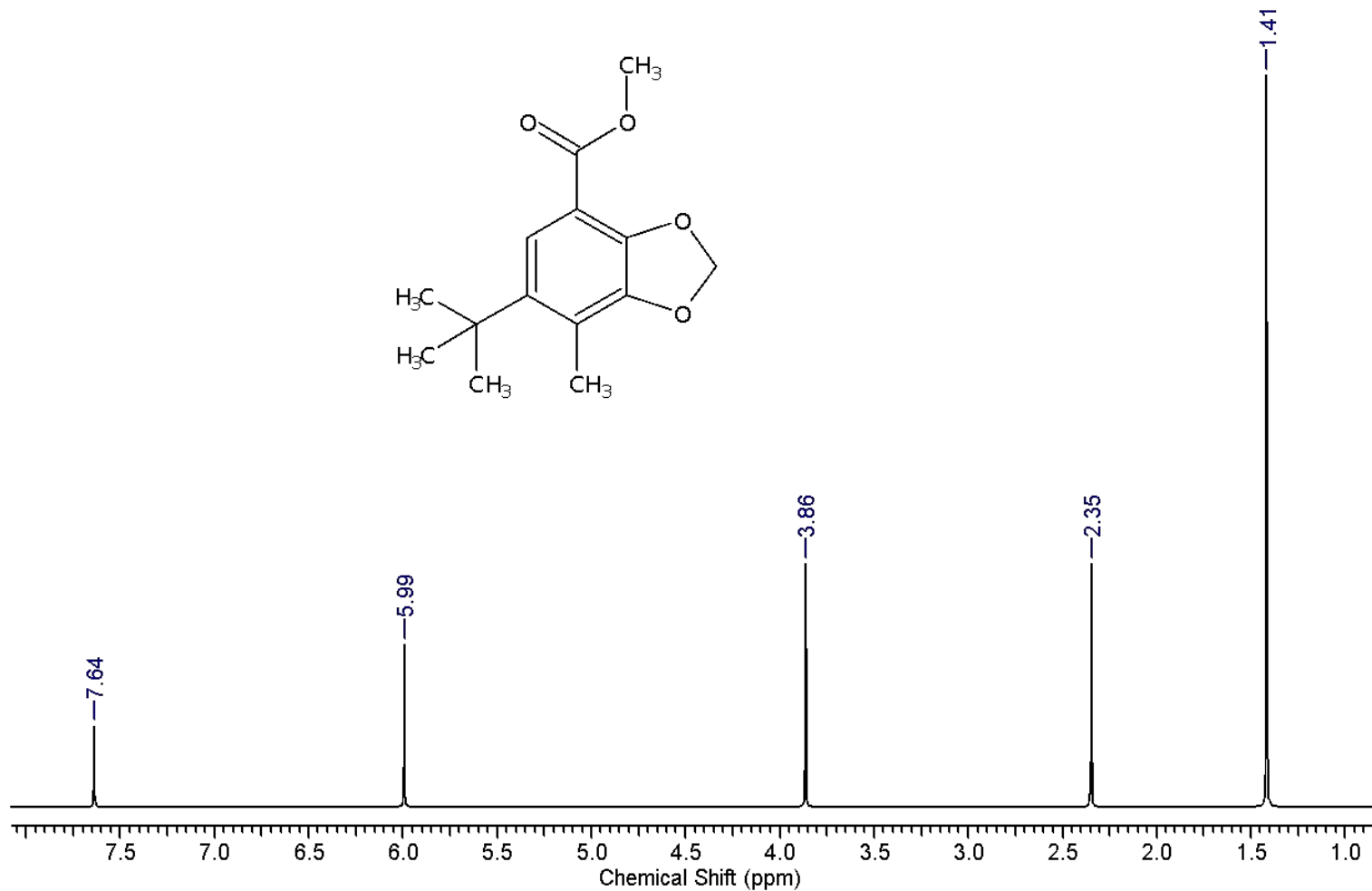
Интегрированный спектр ацетоуксусного эфира (АУЭ)



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Интегрирование сигналов спектре. Количественный анализ

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

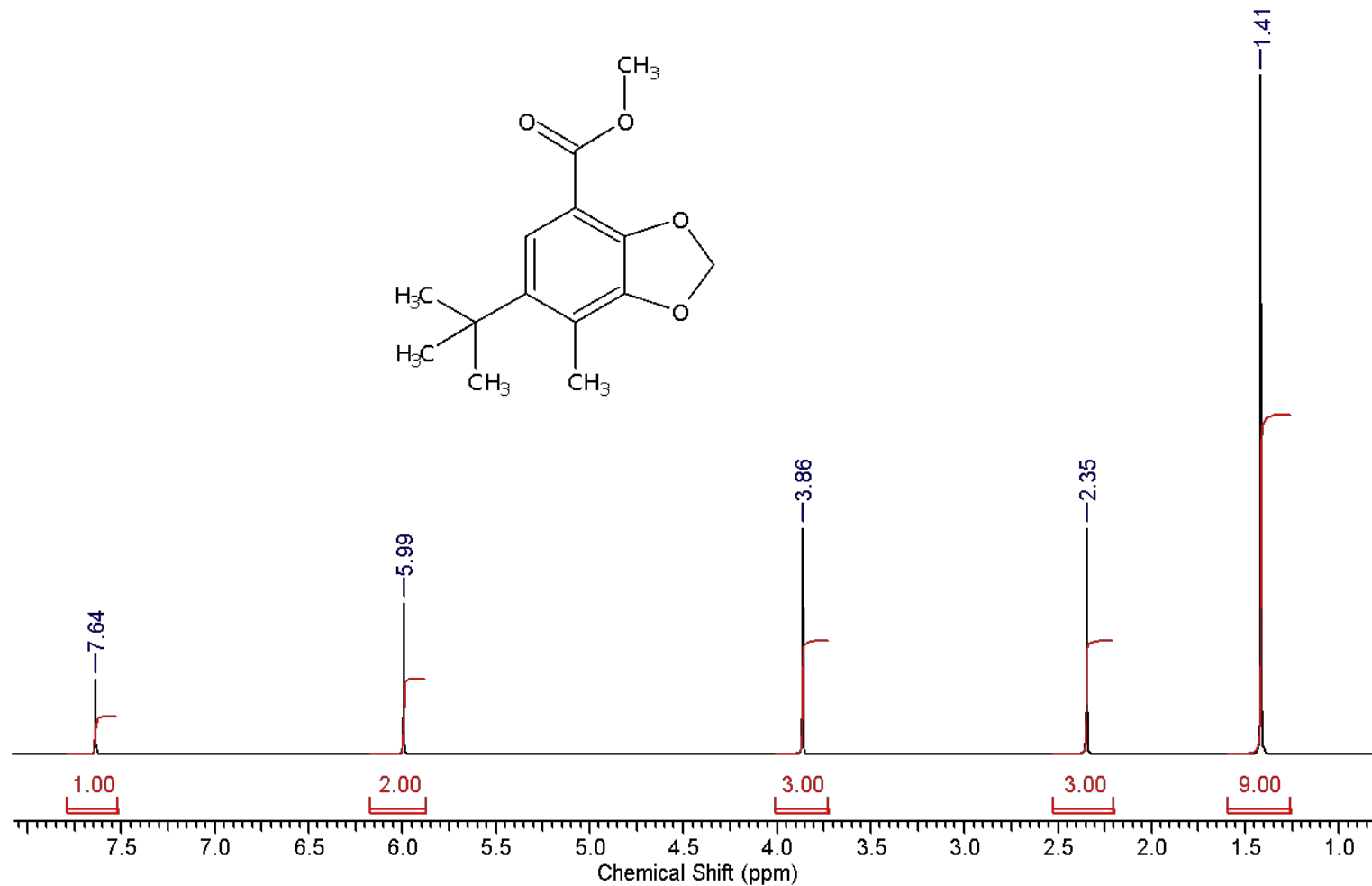




# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Интегрирование сигналов спектре. Количественный анализ

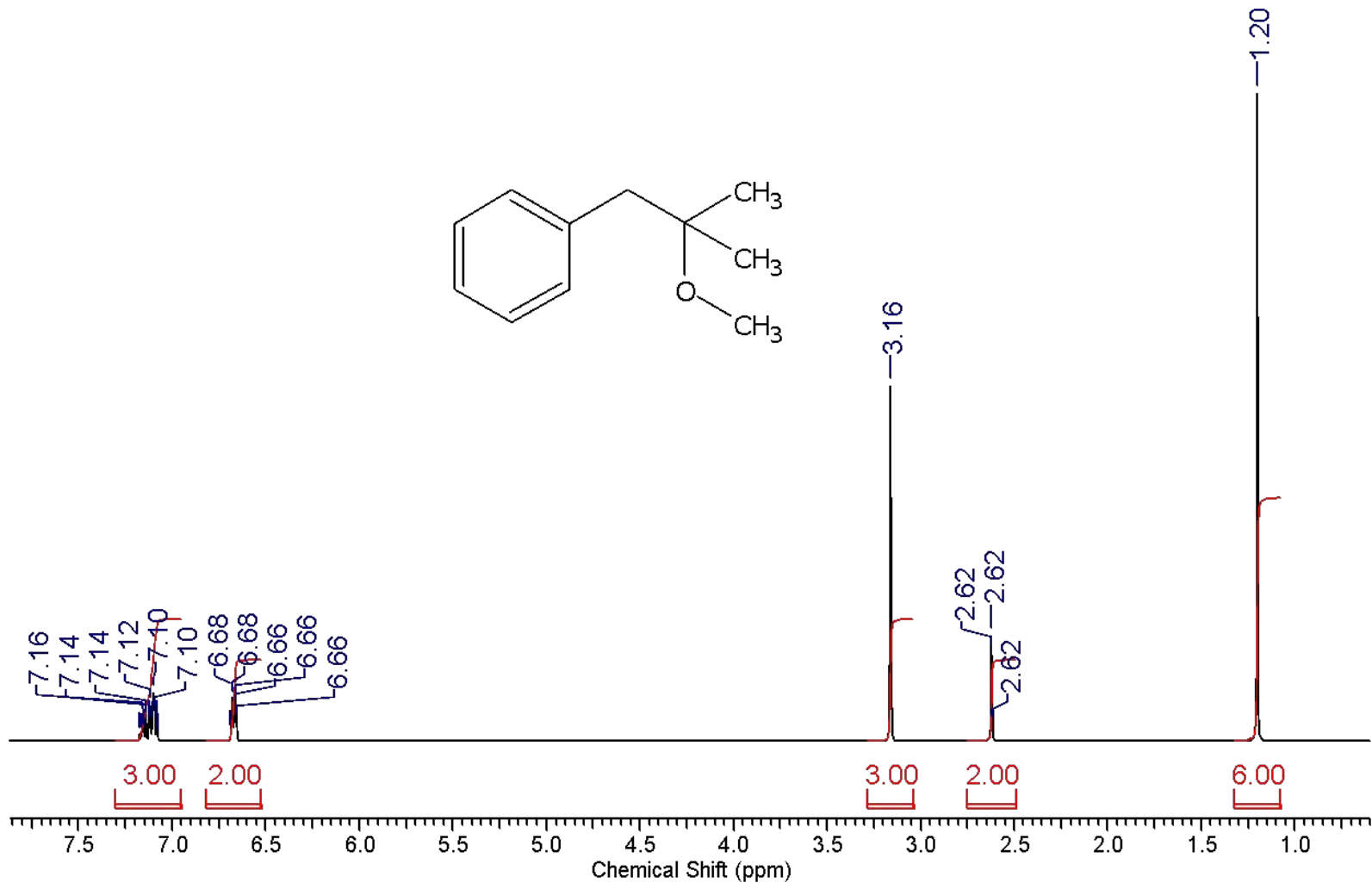
Интегрирование сигналов в протонных спектрах ЯМР позволяет проводить групповое отнесение сигналов.



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Задача 6

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



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Интегрирование сигналов спектре. Количественный анализ смесей

### Задача 7.

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР смеси бензола и циклогексана наблюдаются два синглетных сигнала при  $\sim 7.2$  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 молярное отношение:  $\nu_{\text{PhH}} / \nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = (60/6) / (36/12) = 10 / 3$ .

### Задача 8.

При анализе  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  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 $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

Установите строение соединений  $\text{C}_x\text{H}_y\text{Net}_z$  по спектру  $^1\text{H}$  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)

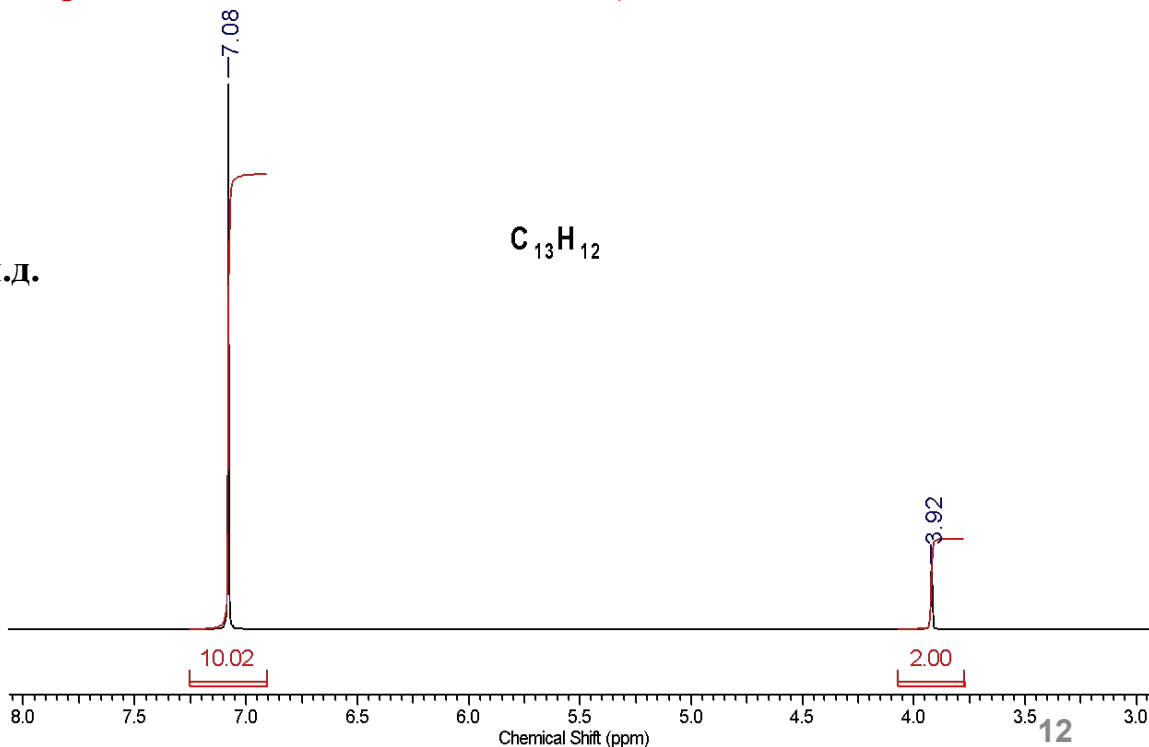
### Задача 10.

Соединение с брутто-формулой  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  даёт в спектре  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  ЯМР два синглета и при 3.92 (2 Н) и 7.08 (10 Н) м.д.



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

### Задача 11.

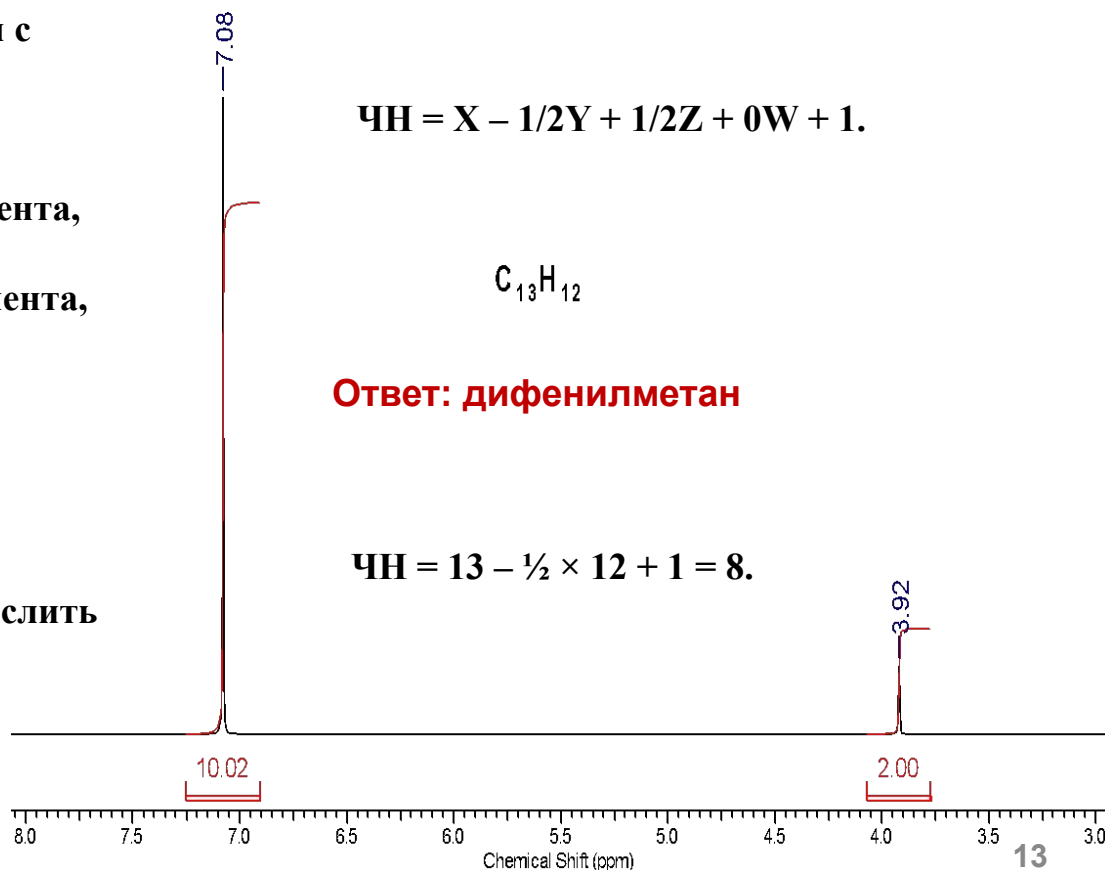
Установите строение соединения  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}$ , в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР два синглета и при 3.92 (2 Н) и 7.08 (10 Н) м.д.

Ненасыщенностью считается любая двойная связь или цикл, присутствующие в молекуле. Например, для ацетилена число ненасыщенности равно 2, для циклопентана – 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.

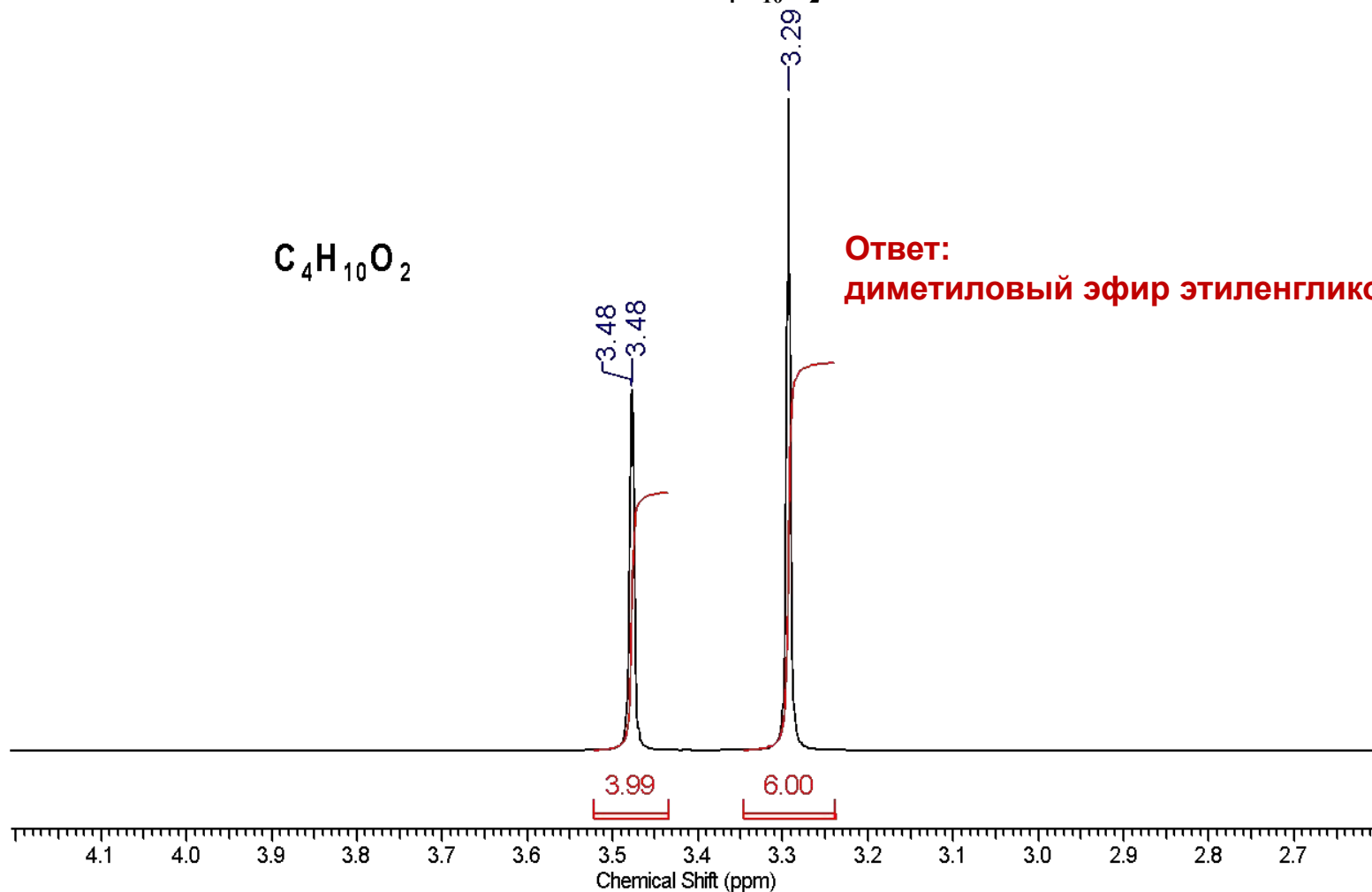


# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

### Задача 12.

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



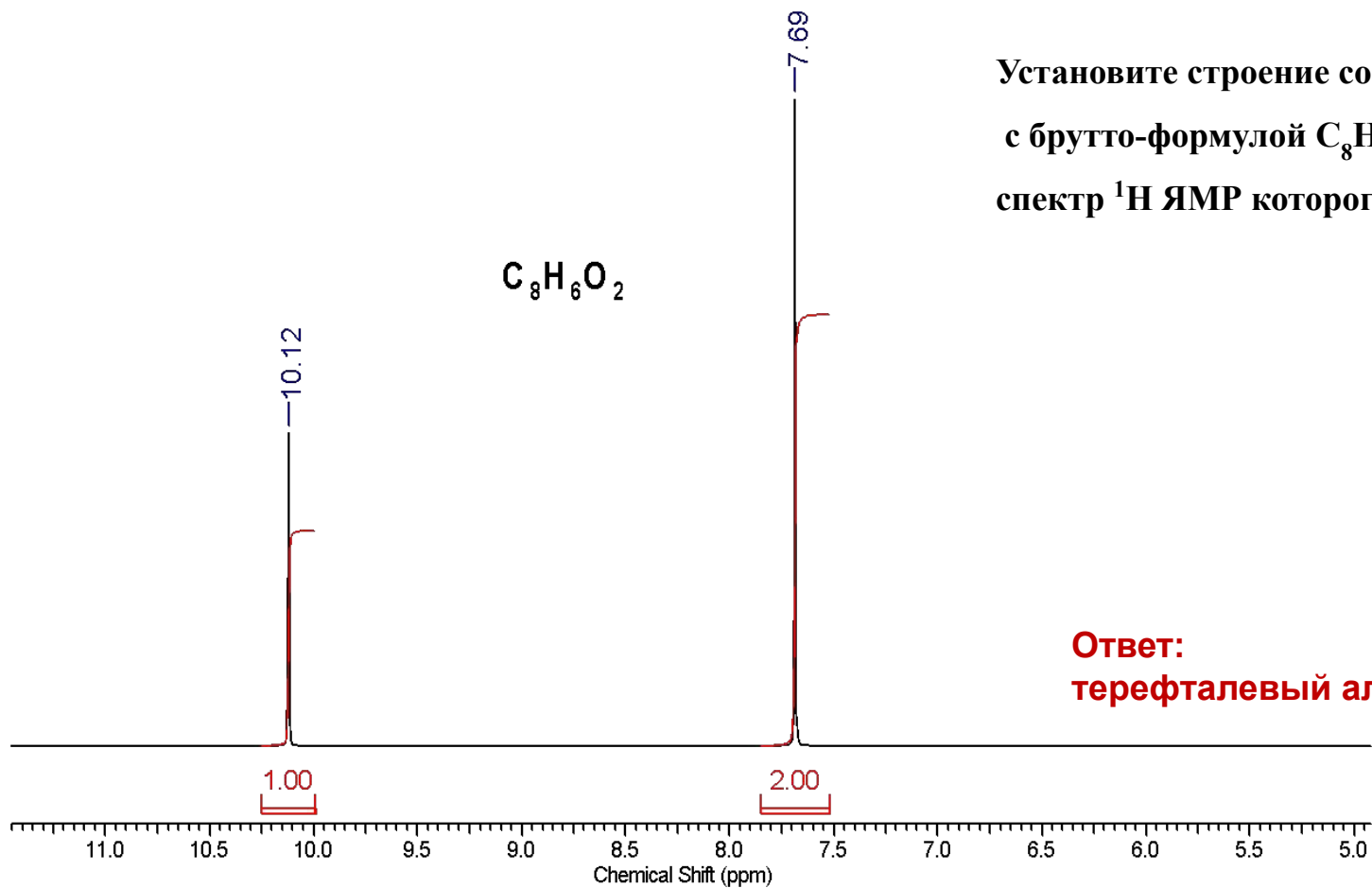
**Ответ:**  
диметиловый эфир этиленгликоля

# Простые спектры $^1\text{H}$ 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  $^1\text{H}$  ЯМР которого приведён слева.

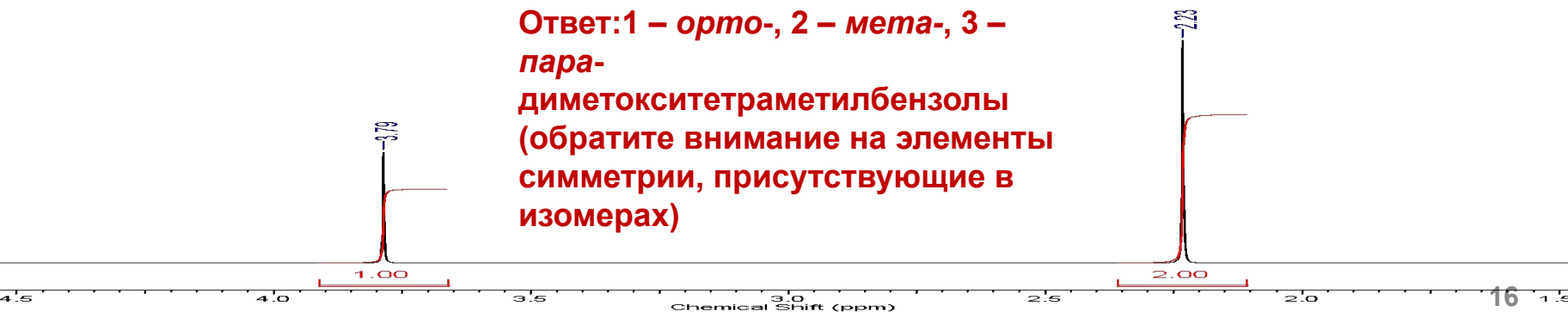
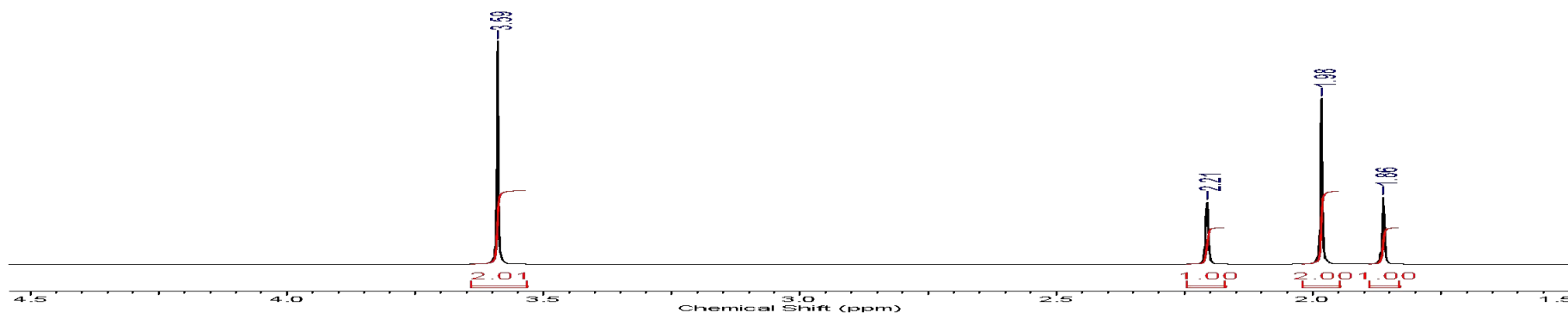
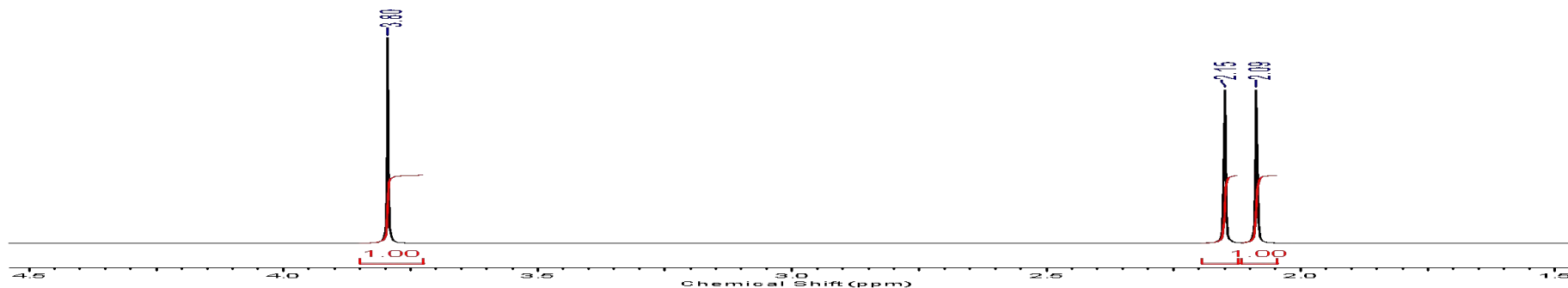
**Ответ:**  
терефталевый альдегид

# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

Установление строения простейших молекул (использование элементов симметрии)

Задача 14.

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



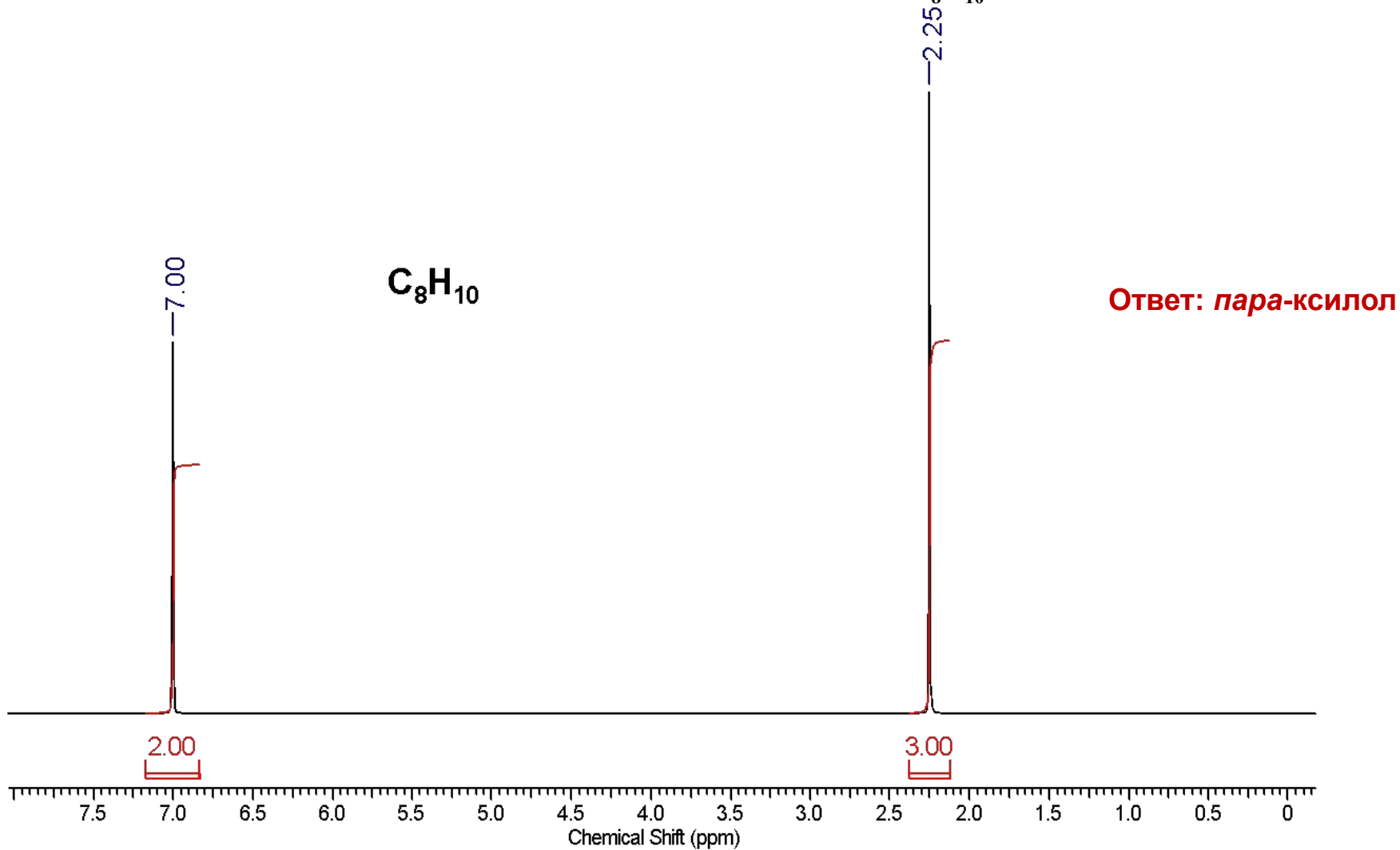
Ответ: 1 – орто-, 2 – мета-, 3 – пара-  
диметокситетраметилбензолы  
(обратите внимание на элементы  
симметрии, присутствующие в  
изомерах)



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

Установление строения простейших молекул

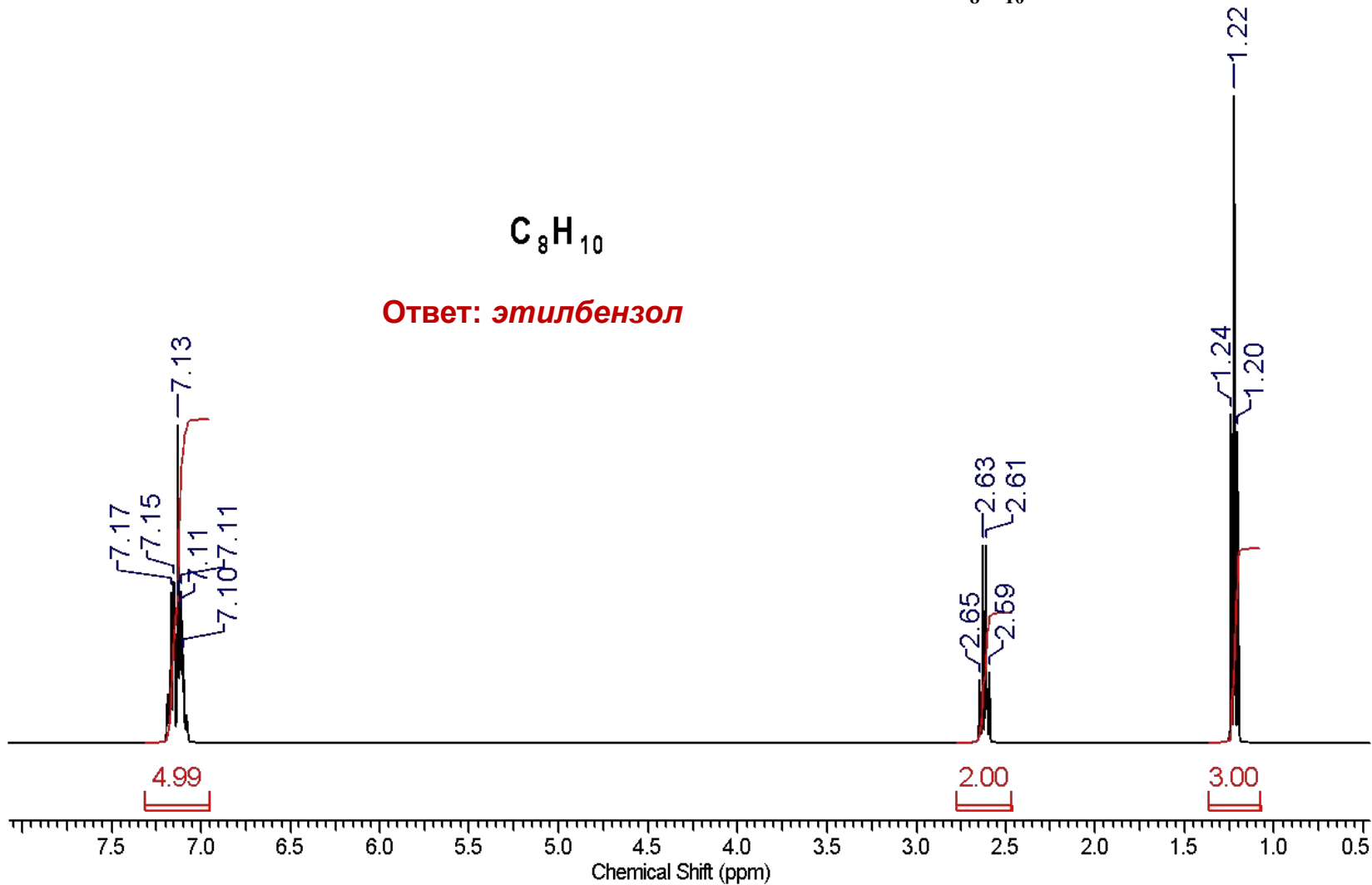
Задача 15. Установите строение углеводорода с брутто-формулой  $\text{C}_8\text{H}_{10}$



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

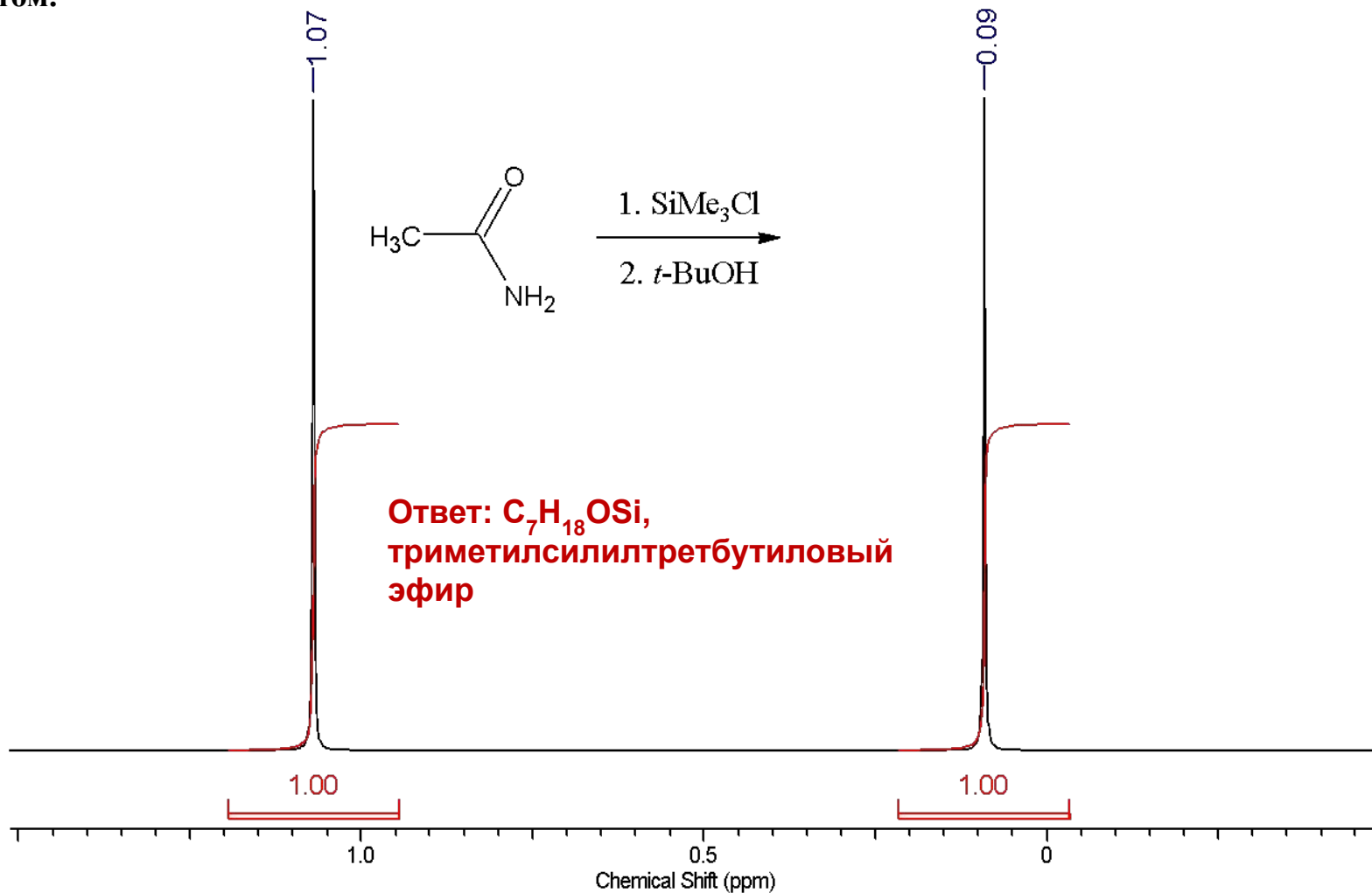
Задача 16. Установите строение углеводорода с брутто-формулой  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  (мультиплетность не важна)



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

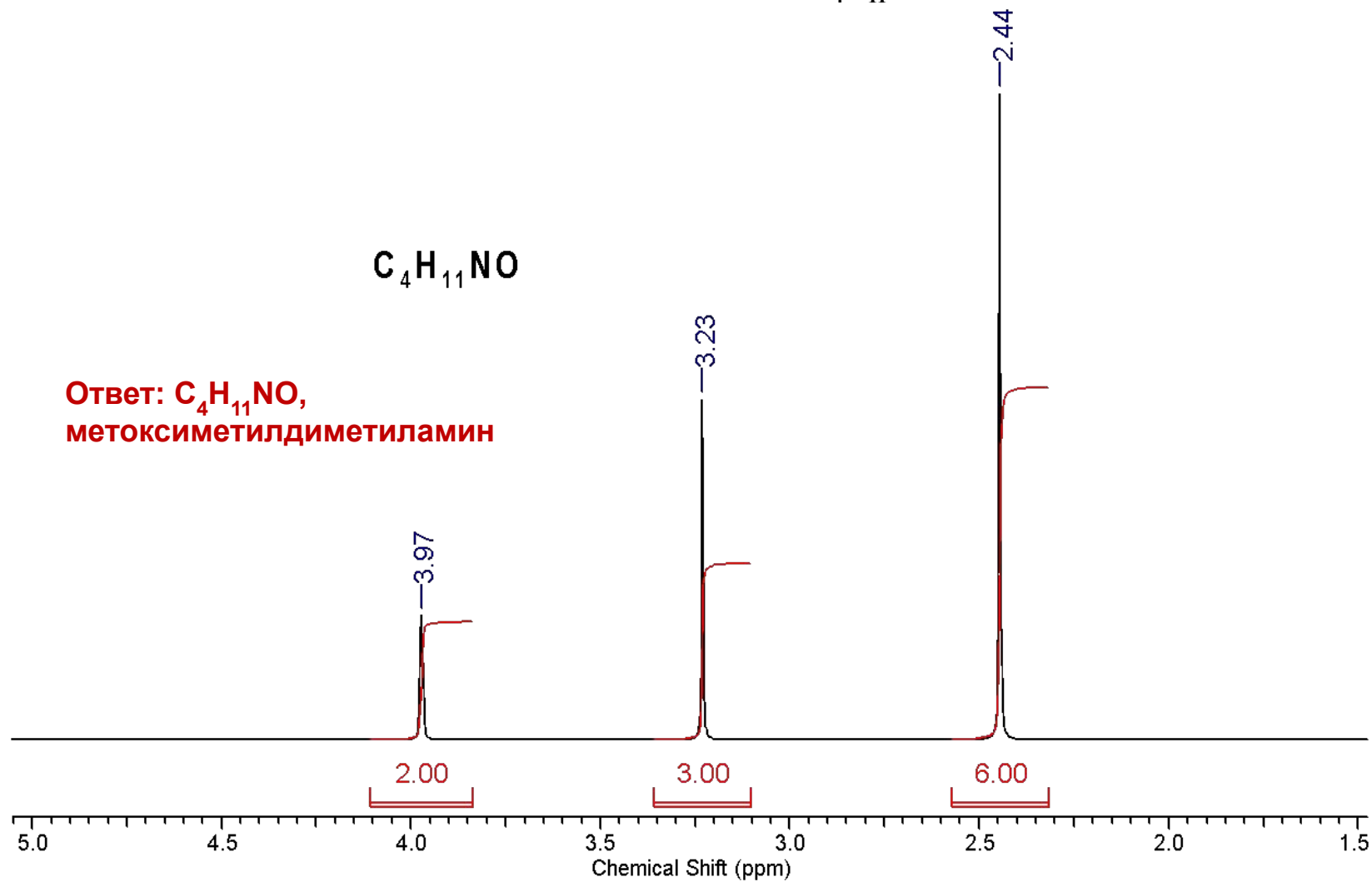
**Задача 17** Установите строение углеводорода, спектр  $^1\text{H}$  ЯМР которого приведён ниже. Этот продукт образуется при последовательной обработке ацетамида триметилхлорсиланом и *трет*-бутиловым спиртом.



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

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

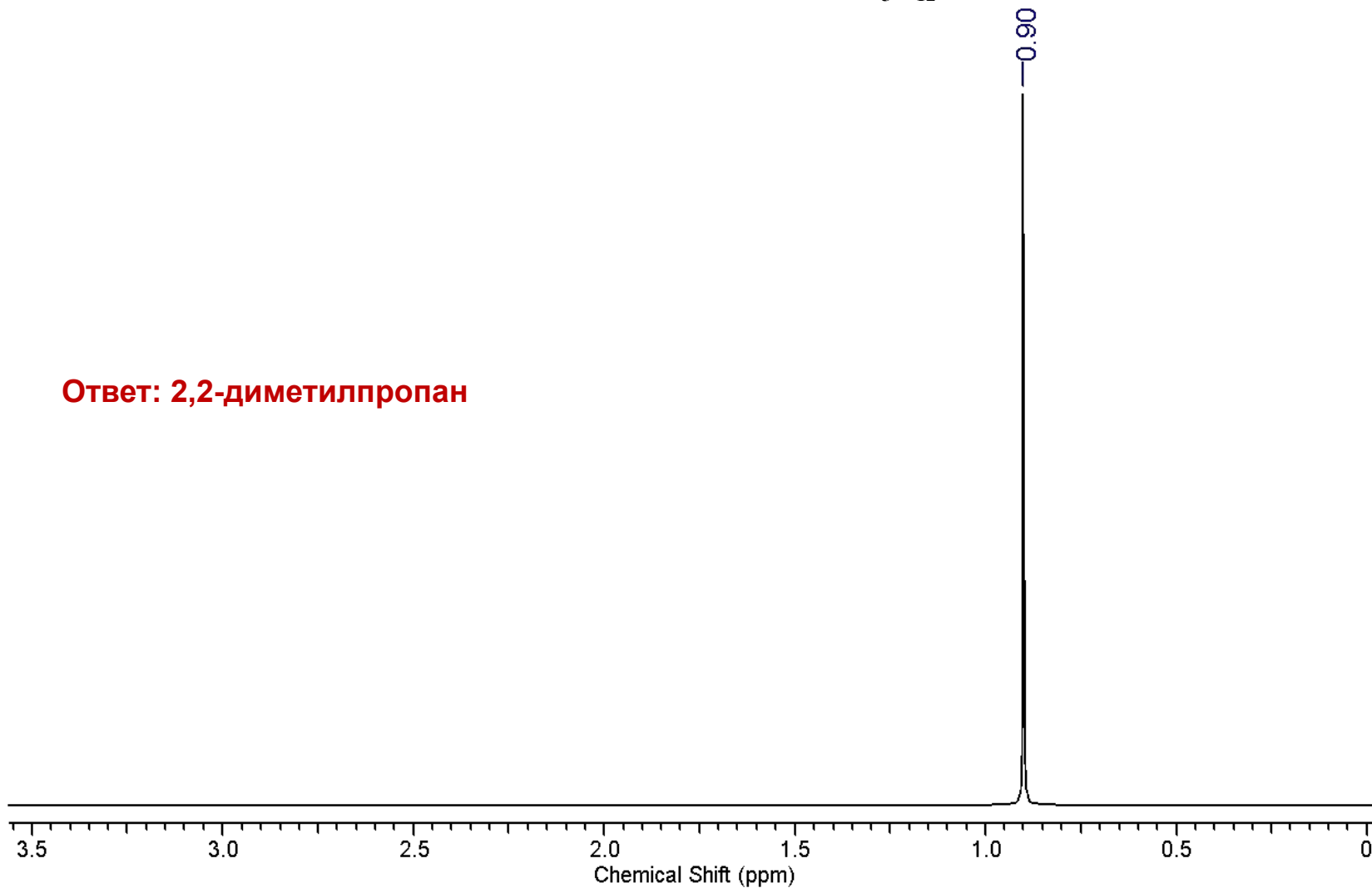


# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

Установление строения простейших молекул (элементы симметрии)

Задача 19 Установите строение углеводорода с брутто-формулой  $\text{C}_5\text{H}_{12}$

Ответ: 2,2-диметилпропан

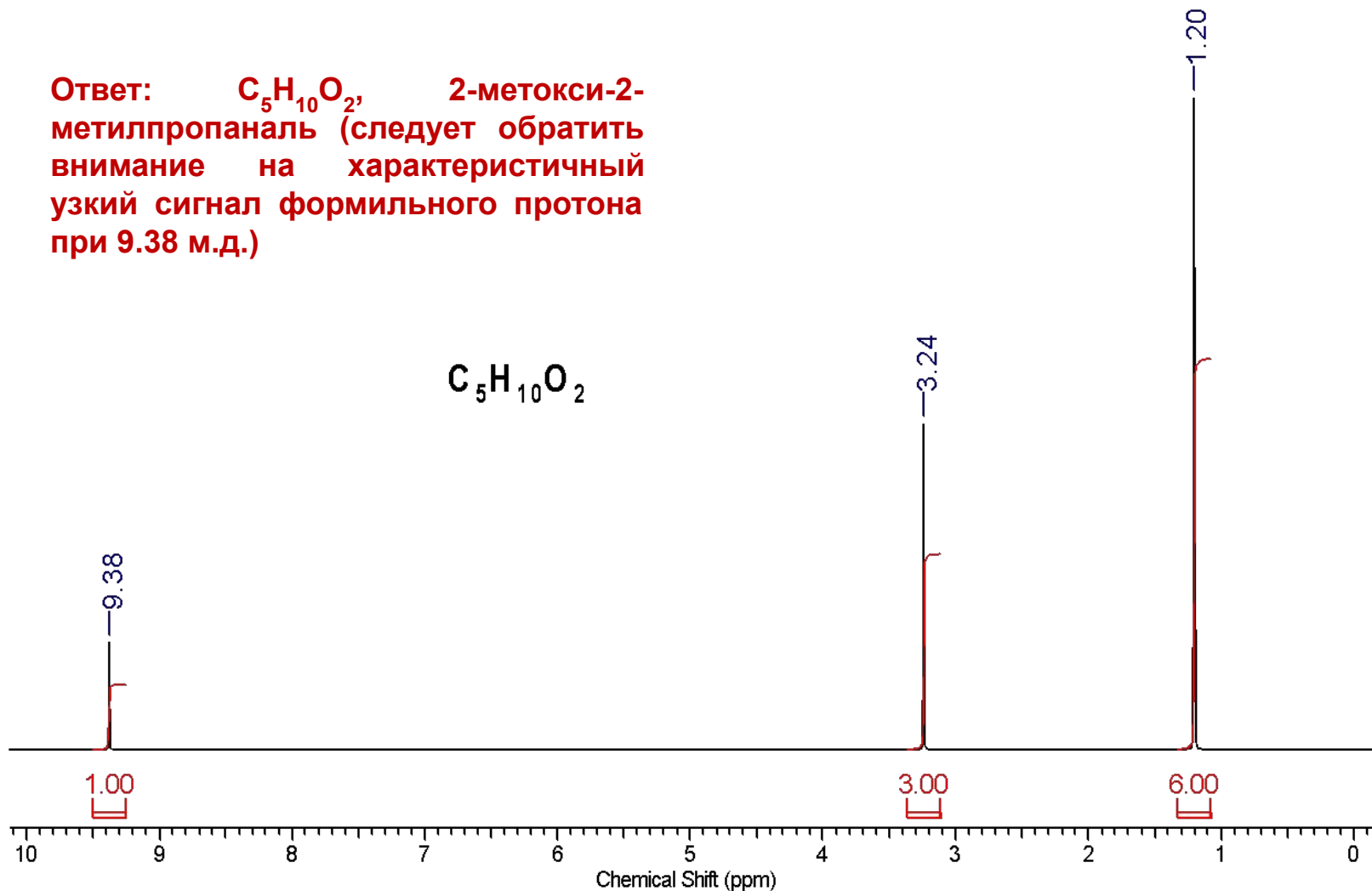


# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

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

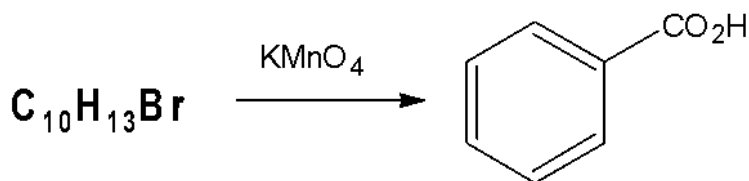
Ответ:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ , 2-метокси-2-метилпропаналь (следует обратить внимание на характеристичный узкий сигнал формильного протона при 9.38 м.д.)



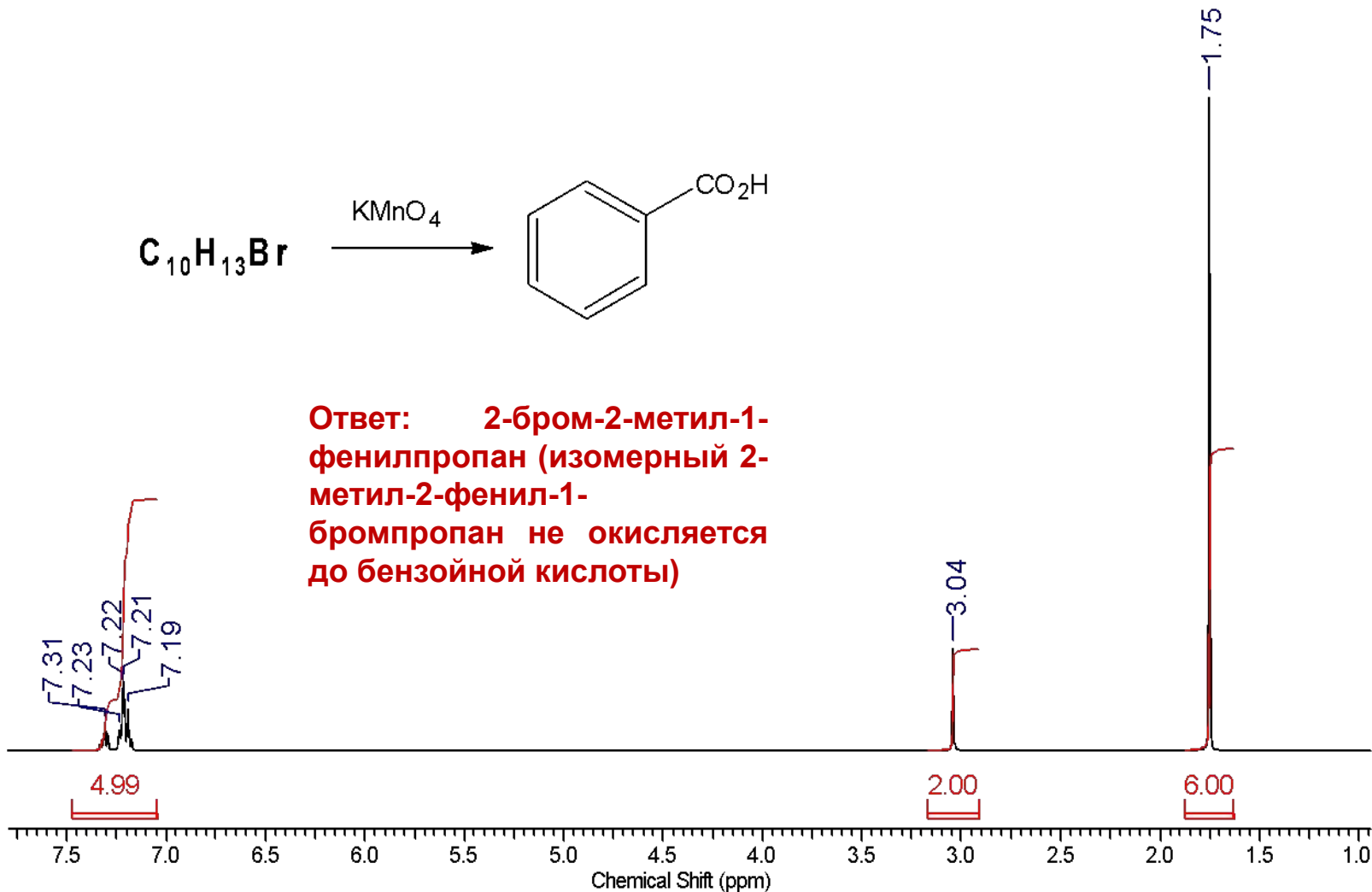
# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

**Задача 21** Установите строение галогенопроизводного с брутто-формулой  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}$ , спектр  $^1\text{H}$  ЯМР которого приведён ниже. Известно, что это вещество окисляется  $\text{KMnO}_4$  до бензойной кислоты.



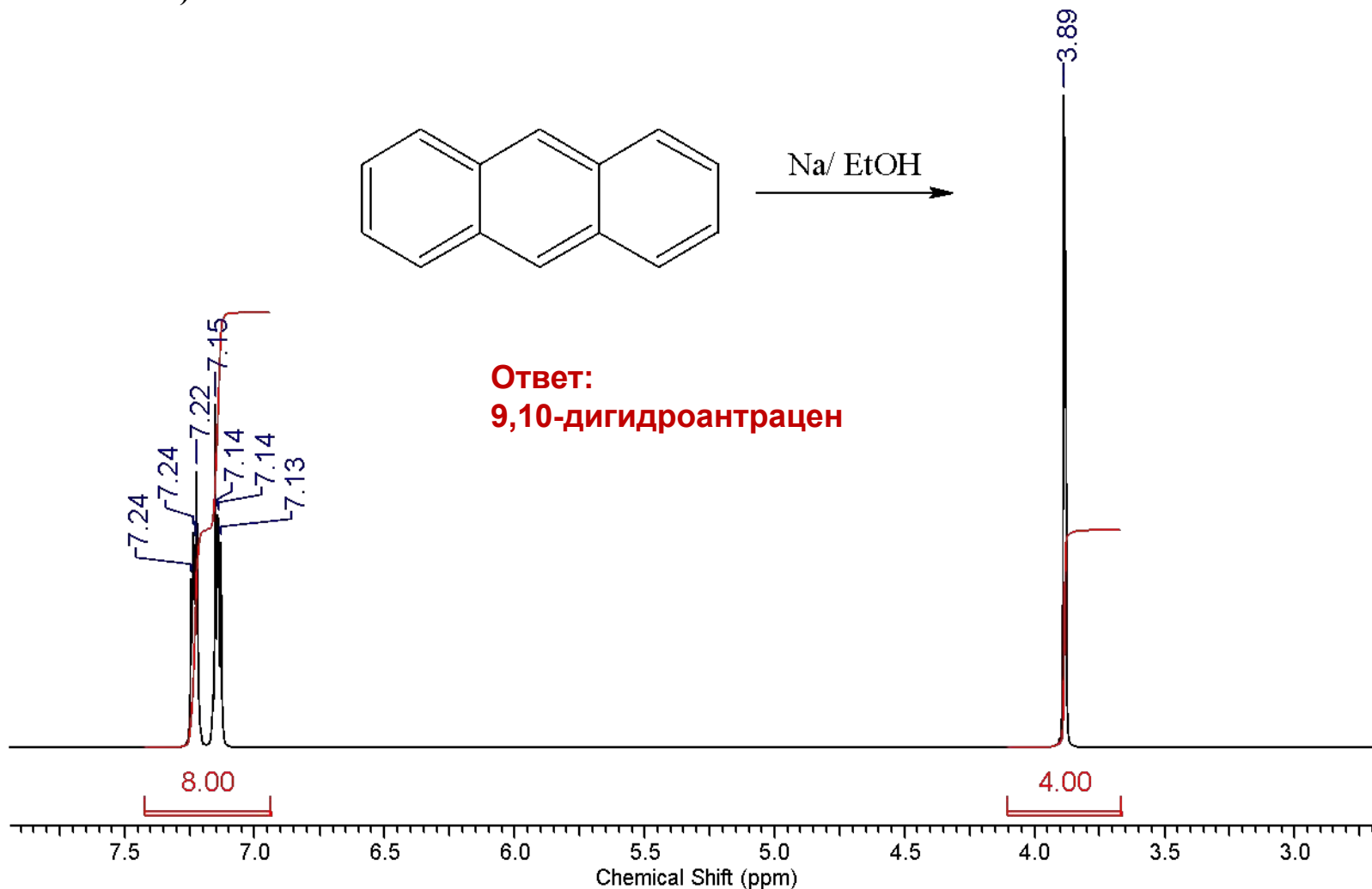
**Ответ:** 2-бром-2-метил-1-фенилпропан (изомерный 2-метил-2-фенил-1-бромпропан не окисляется до бензойной кислоты)



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

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

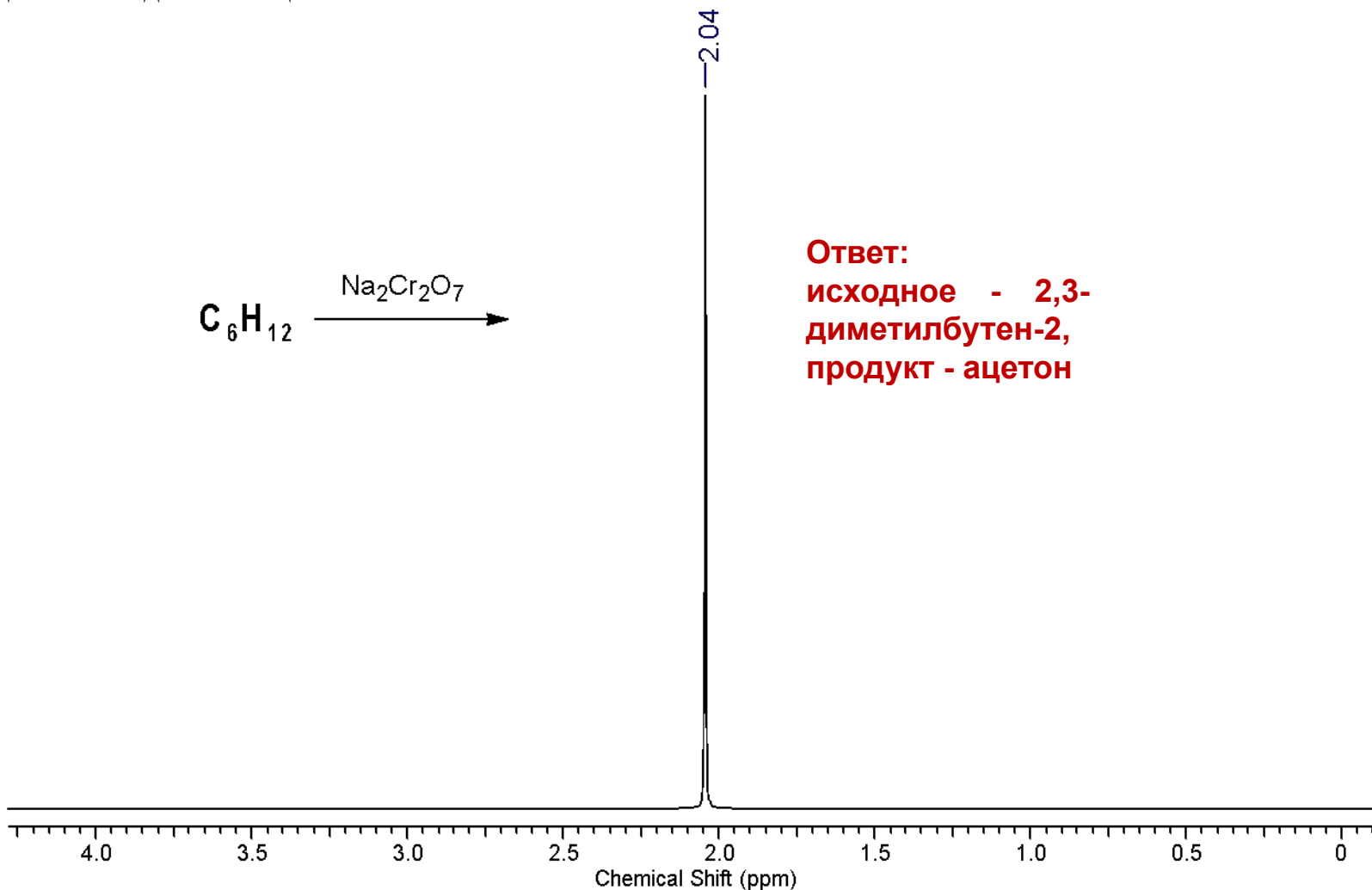
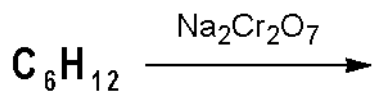




# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

**Задача 23** При окислении углеводорода  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  бихроматом калия образуется соединение, спектр  $^1\text{H}$  ЯМР которого содержит единственный сигнал при 2.04 м.д. и приведён ниже. Каково строение продукта реакции и исходного вещества?

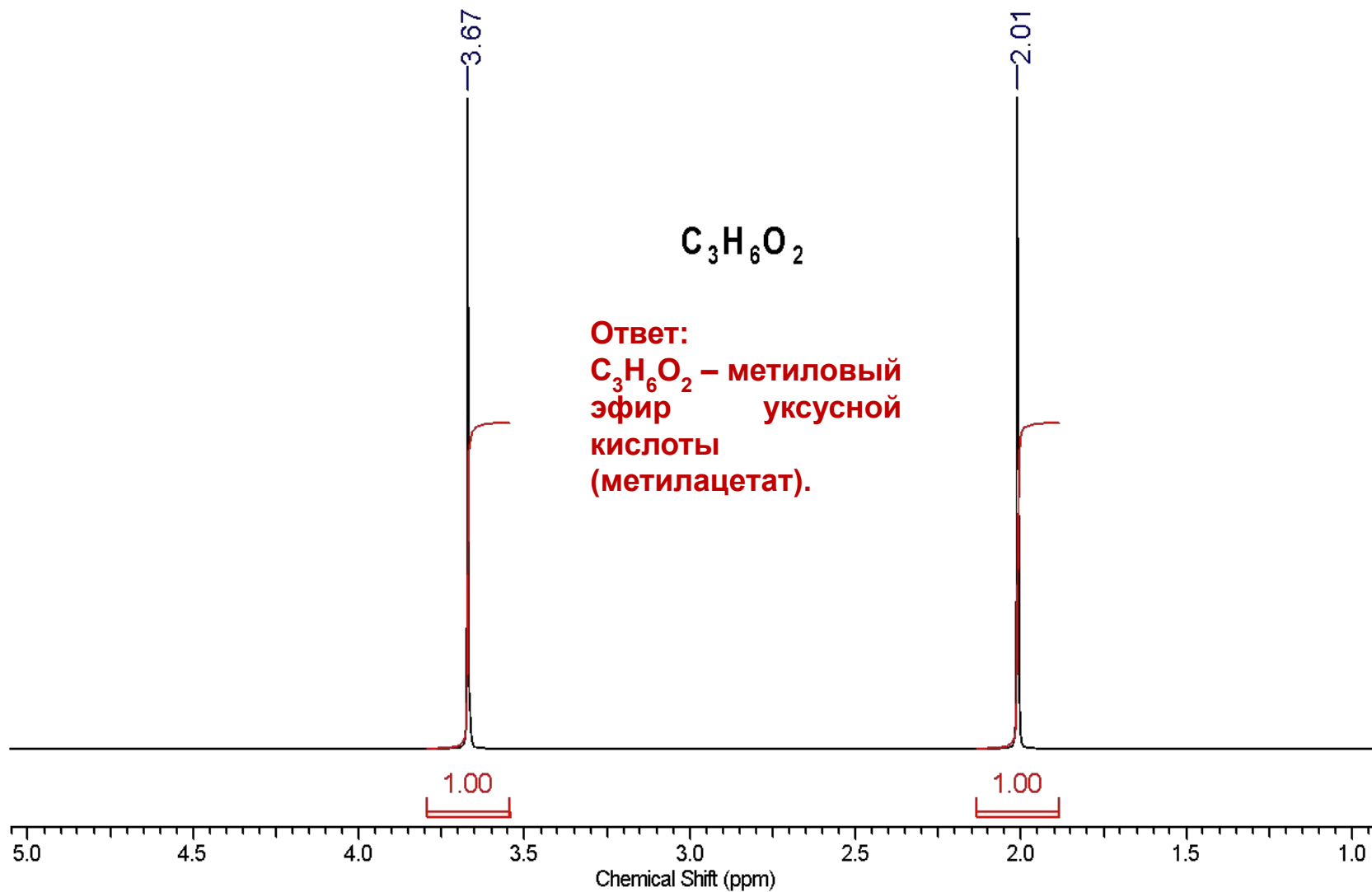


**Ответ:**  
исходное - 2,3-  
диметилбутен-2,  
продукт - ацетон

# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

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



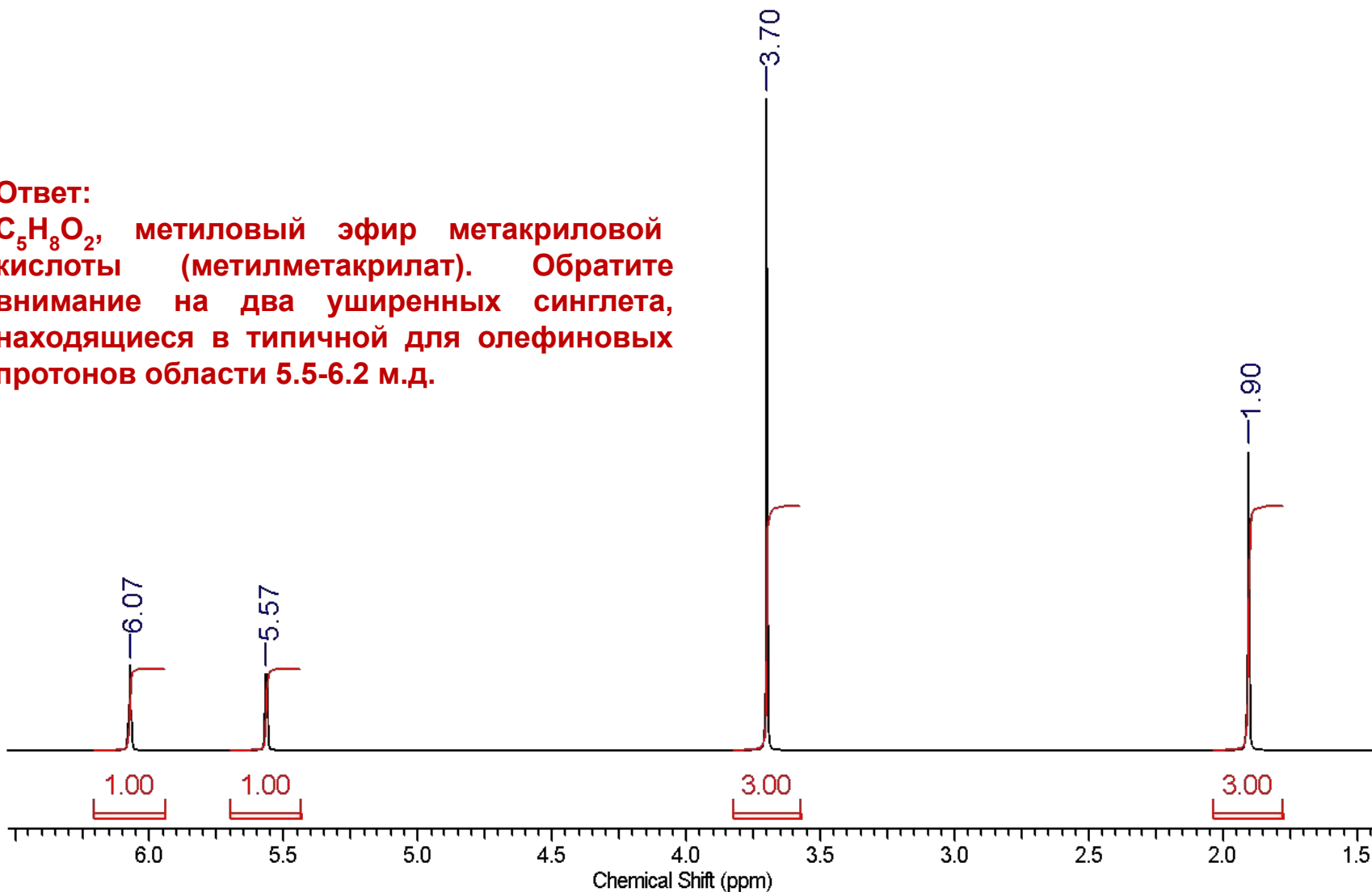
# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## 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.

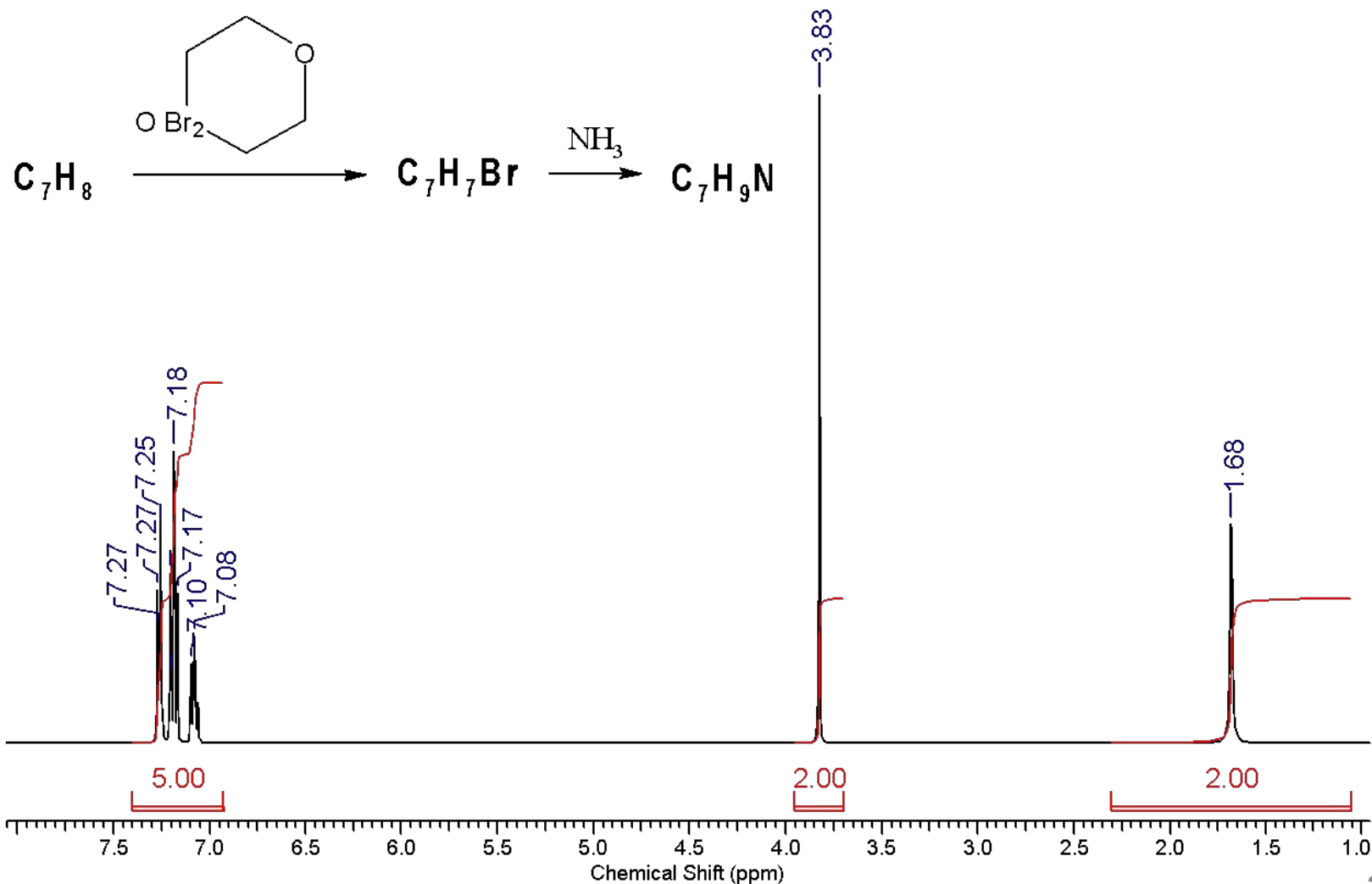


# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

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

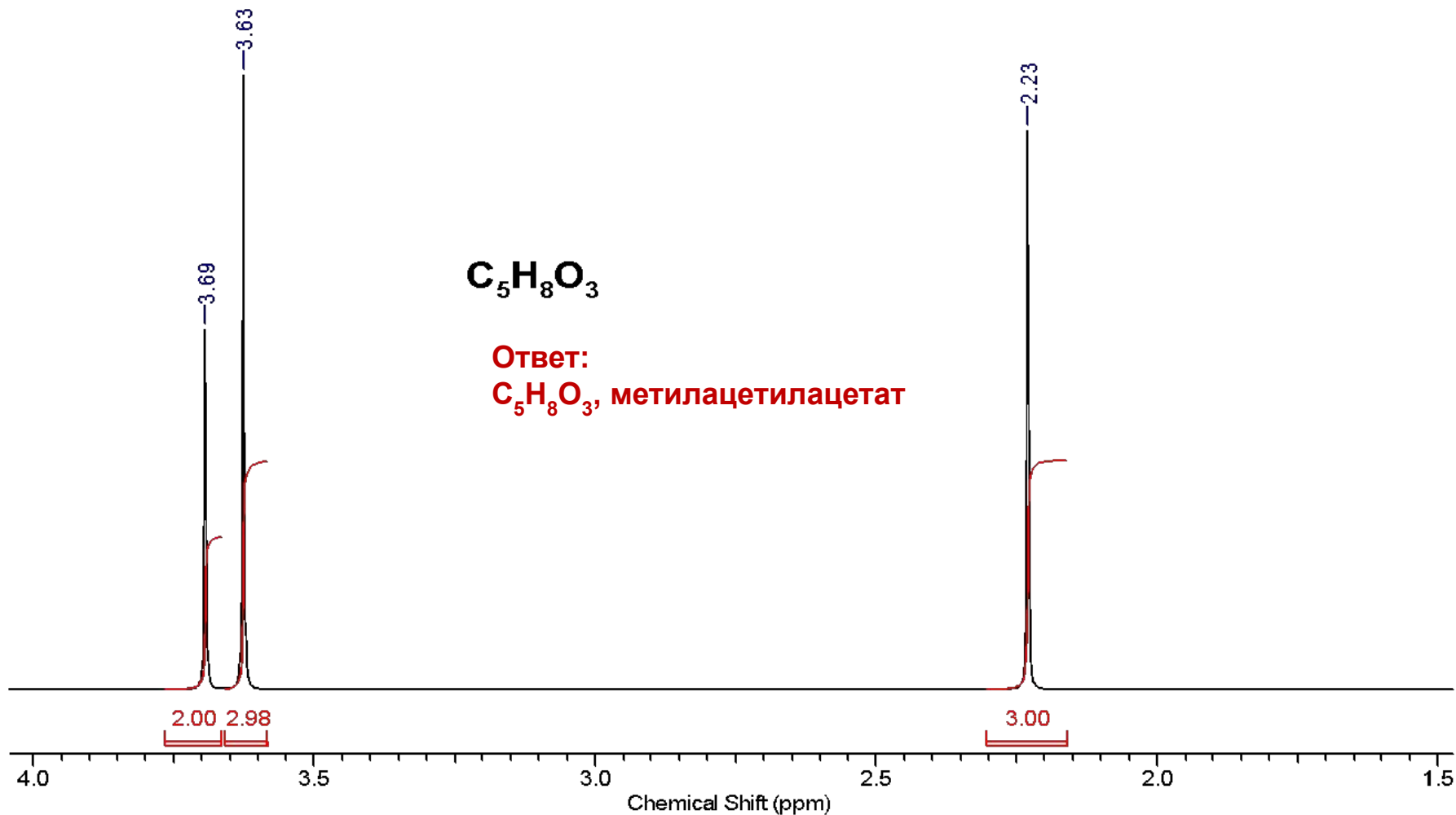
**Задача 26** Установите строение соединения с брутто-формулой  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ , спектр  $^1\text{H}$  ЯМР которого приведён ниже. Этот продукт образуется в две стадии из углевода  $\text{C}_7\text{H}_8$  последовательной обработкой диоксандибромидом и избытком аммиака. Мультиплетность не имеет значения.



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

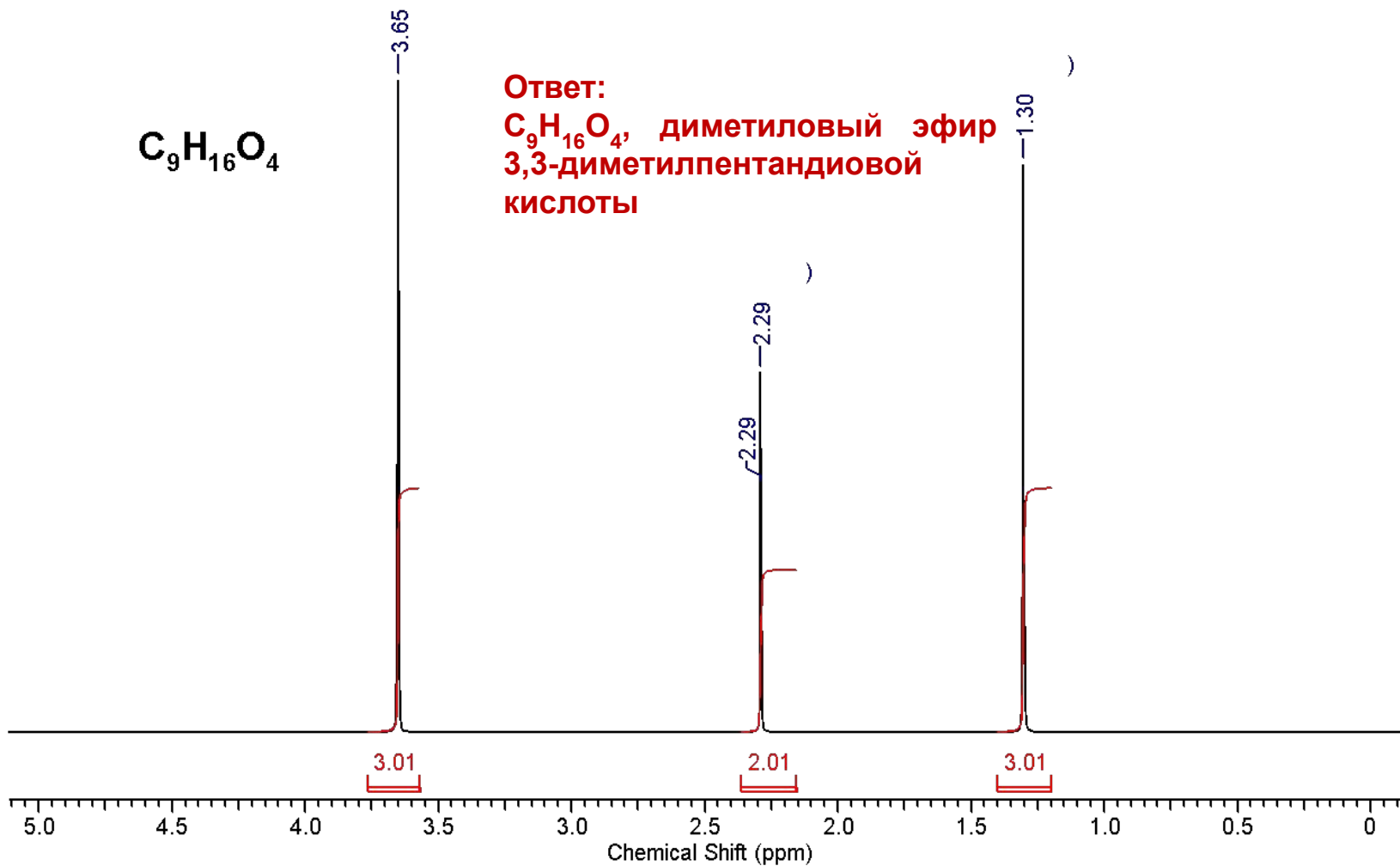
**Задача 27** Соединение  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$  имеет спектр  $^1\text{H}$  ЯМР представленный на спектре. Изобразите структурную формулу.



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

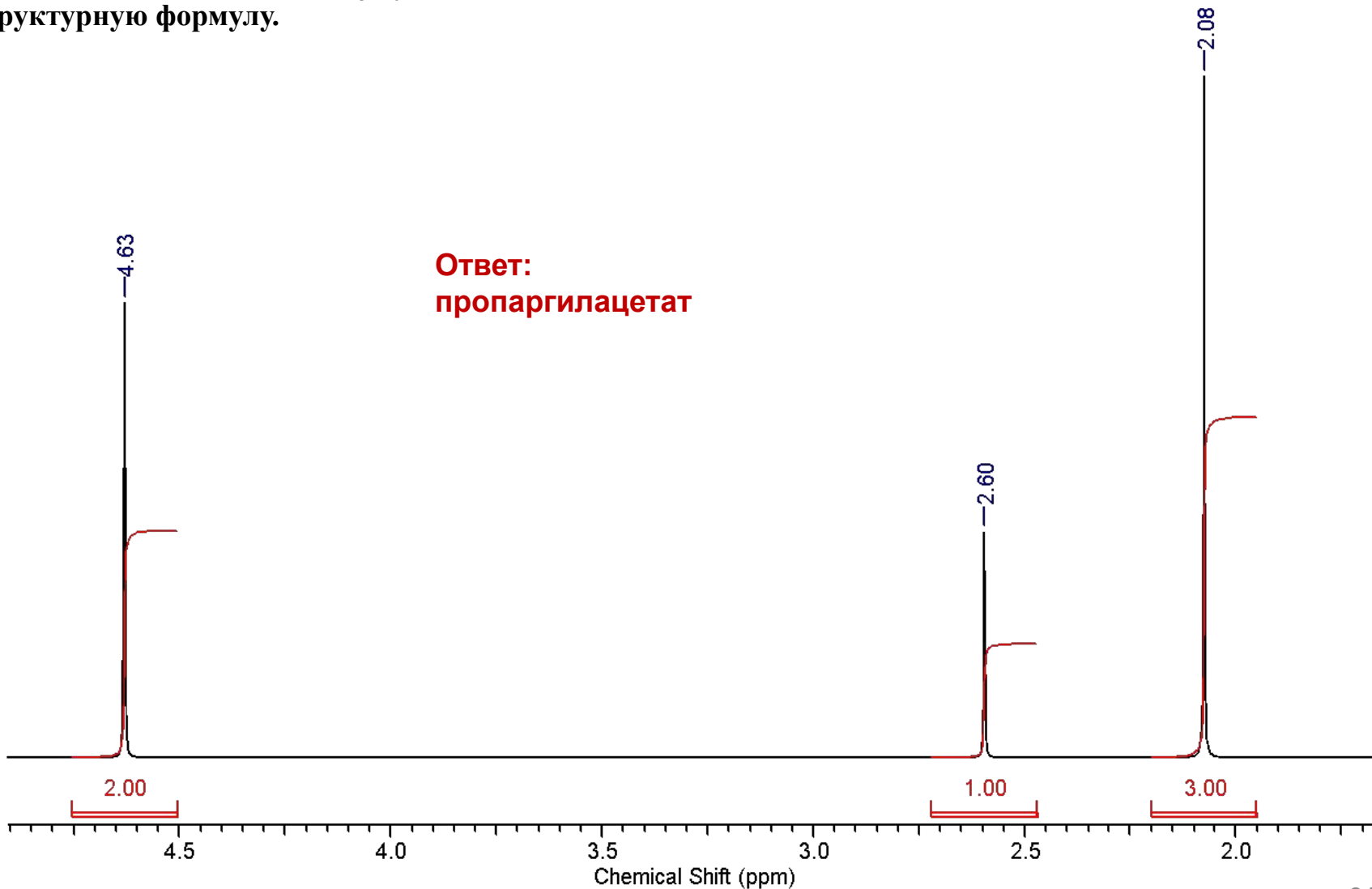
**Задача 28** Соединение  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$  имеет спектр  $^1\text{H}$  ЯМР представленный на спектре. Изобразите структурную формулу.



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

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

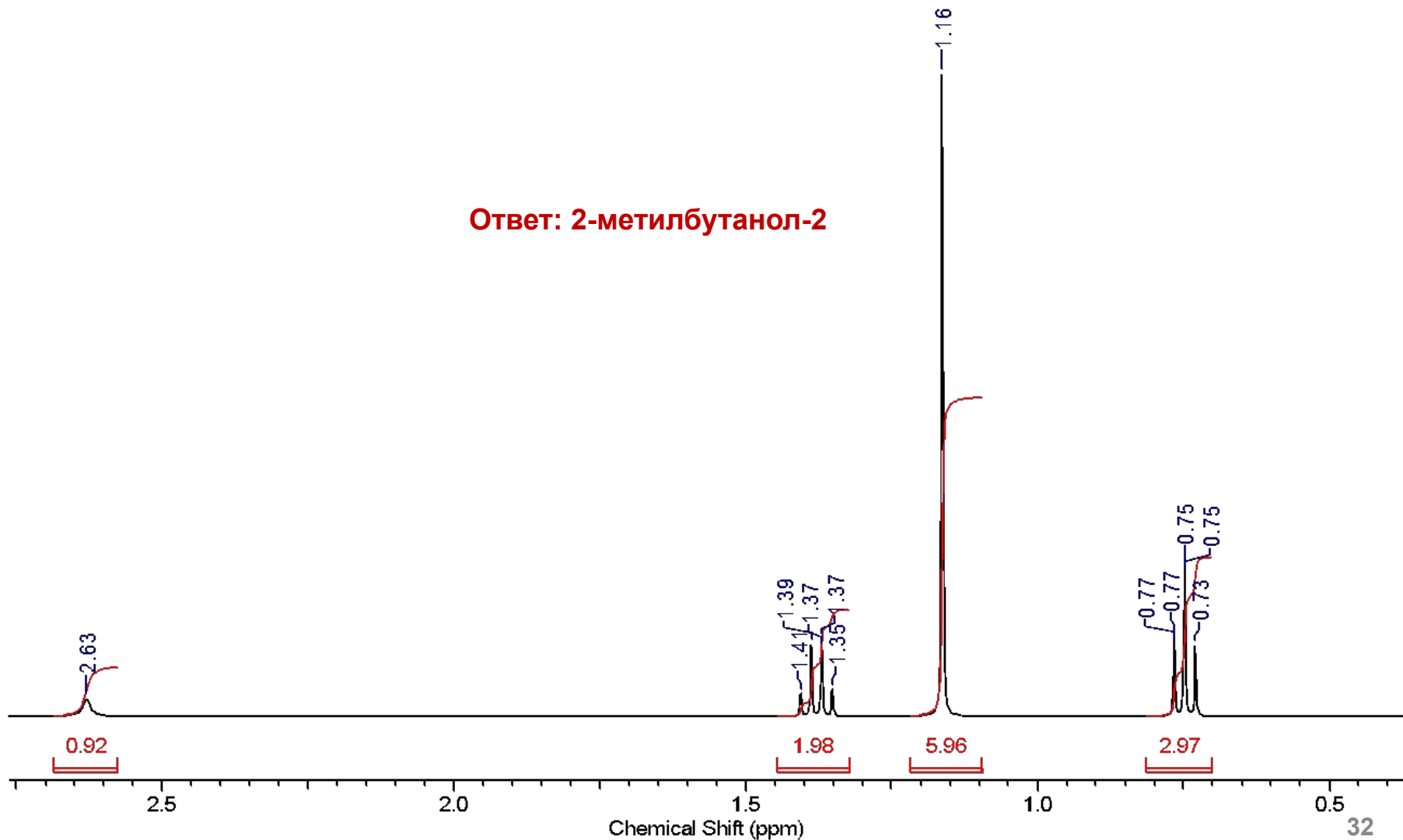


# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## Установление строения простейших молекул

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

**Ответ: 2-метилбутанол-2**

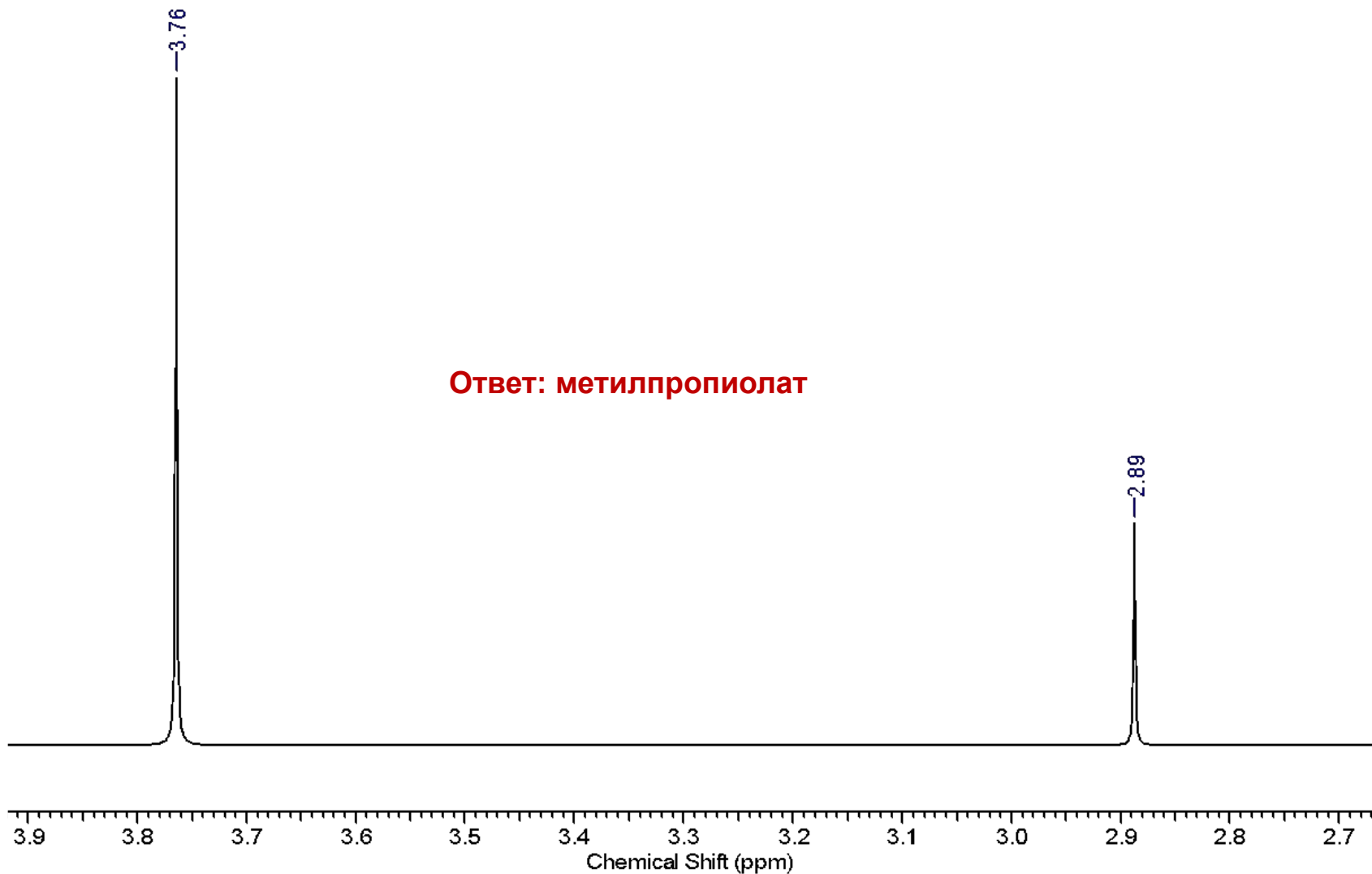




# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

Установление строения простейших молекул

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

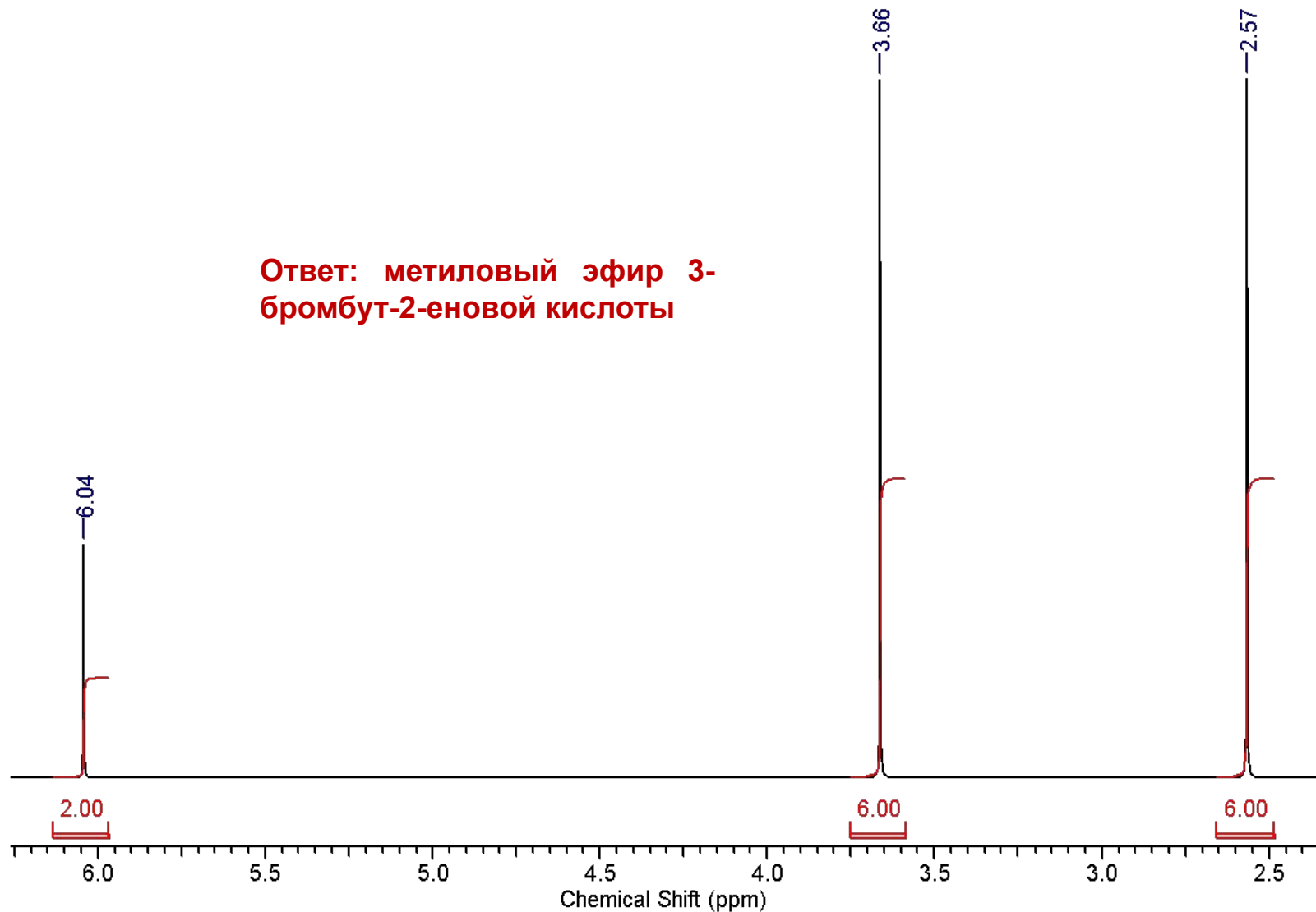


# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

## 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  $\text{HBr}$  по его спектру  $^1\text{H}$  ЯМР.

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



# Простые спектры $^1\text{H}$ ЯМР

Установление строения простейших молекул

Задача 34 Установите строение углеводорода  $\text{C}_6\text{H}_8$  по его спектру  $^1\text{H}$  ЯМР

Ответ: 4-метилпент-3-ен-1-ин

