

Středoškolská odborná činnost 2005/2006

Obor 3 - chemie



Autor:

Martin Hejda

MSŠCH, Křemencova 12

116 28 Praha 1, 3. ročník

Zadavatel a vedoucí práce:

Mgr. Miroslav Kašpar CSc.

Fyzikální ústav AVČR

Na Slovance 2

182 21 Praha 8

Praha 2006

Prohlašuji tímto, že jsem soutěžní práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Miroslava Kašpara CSc. a uvedl v seznamu literatury veškerou použitou literaturu a další informační zdroje.

V Praze dne 27. 10. 2006

Martin Hejda

Poděkování

Poděkování patří Mgr. Miroslavu Kašparovi CSc. a jeho asistentovi Michalu Šimůnkovi, jelikož bez jejich cenných rad, zkušeností a pomoci, často i jejich velké trpělivosti a snažení, by tato práce nemohla vzniknout. Velký dík také patří celému Fzú AVČR, za poskytnutí potřebných prostředků. Všem výše zmíněným děkuji.

OBSAH

I.	ÚVOD.....	4
II.	ZPŮSOB MĚŘENÍ.....	4
III.	NALEZENÁ ŠTĚPENÍ	4
IV.	STUDOVANÉ ALKOHOLY	7
V.	VÝSLEDKY.....	16
VI.	ZÁVĚR.....	16
VII.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	16
VIII.	PŘÍLOHY	17

I. Úvod

NMR spektroskopie, dnes již velmi přesná metoda, která má v moderní době široké uplatnění a bez které bychom ještě dnes neznali strukturu mnoha látek.

Z techniky, která původně sloužila fyzikům ke studii magnetických vlastností jader, se postupně stala unikátní metoda poskytující detailní informace o struktuře a dynamických vlastnostech i velmi složitých organických a anorganických látek i biomolekul v kapalném, plynném i pevném stavu.

Právě díky tomu by se snad i mohlo zdát, že tak jednoduché látky, jako jsou např. alkoholy, máme prostudované z hlediska ^1H NMR už takřka dokonale. Velkým překvapením je pak zjištění, že tomu právě tak není. Při čtení v NMR spektrech často činí problém rozpoznat jaký peak či multiplét k čemu patří. Mnohdy se ve spektrech objevují např. jinak umístěné či jinak štěpené signály než bychom očekávali. A právě my jsme se snažili studovat spektra některých alkoholů a vysvětlit úkazy, které se v jejich spektrech objevují.

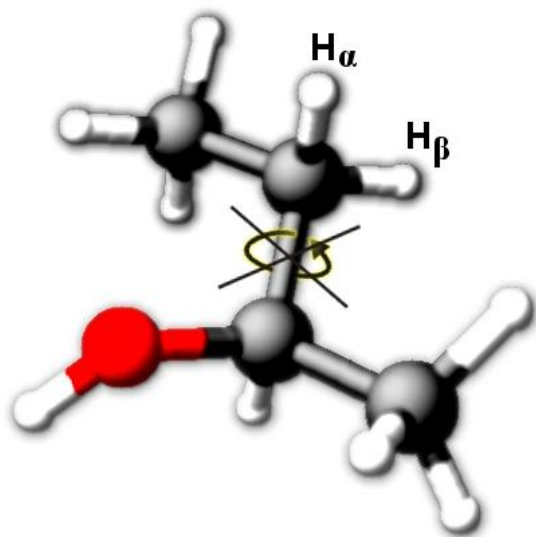
II. Způsob měření

Měření byla prováděna na spektrometru Varian Gemini 2000 – 200 MHz, standardní metodou ve skleněných kyvetách průměru 5 mm. Jako rozpouštědla byl použit deuteriochloroform (CDCl_3) a deuterovaný dimethylsulfoxid (DMSO). Pole bylo lockováno na signál deuteria. K deuteraci alkoholů jsme používali těžkou vodu (D_2O).

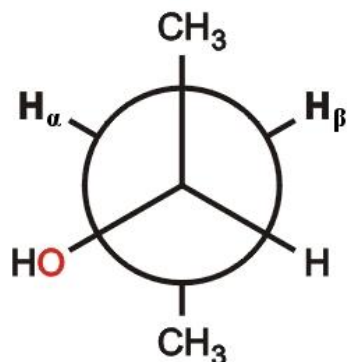
III. Nalezená štěpení

Při zkoumání se nám podařilo v ^1H NMR spektrech alkoholů najít a vzápětí popsat dva druhy štěpení. Nazvali jsme je jako α -štěpení a β -štěpení, podle toho, na kterém atomu uhlíku v pořadí od hydroxylové skupiny k jevu dochází.

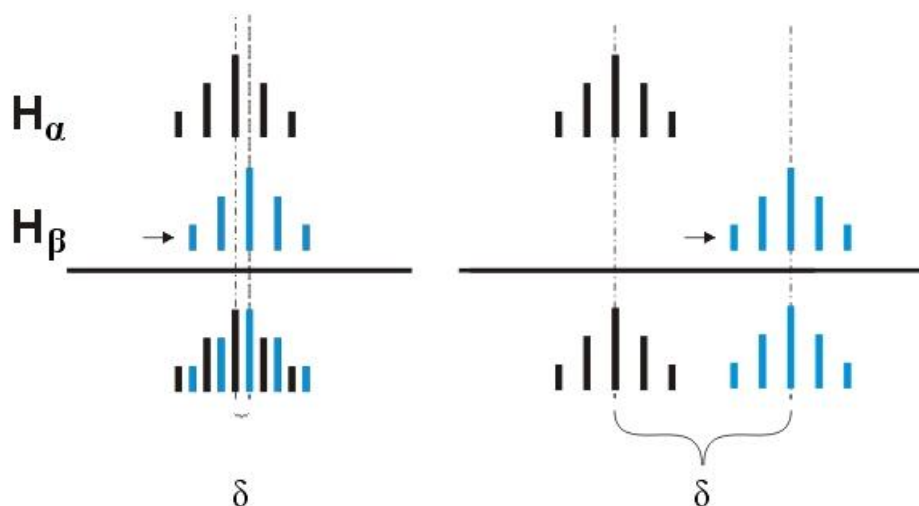
β – štěpení:



Co to vůbec je β -štěpení? Je to štěpení způsobené sférickými zábranami volné rotace, kdy prostorově objemné skupiny jako jsou CH_3 nebo OH brání volné rotaci vazby, jak znázorňuje obrázek, na kterém je zobrazen butan-2-ol. (atom kyslíku z OH skupiny je červenou barvou):

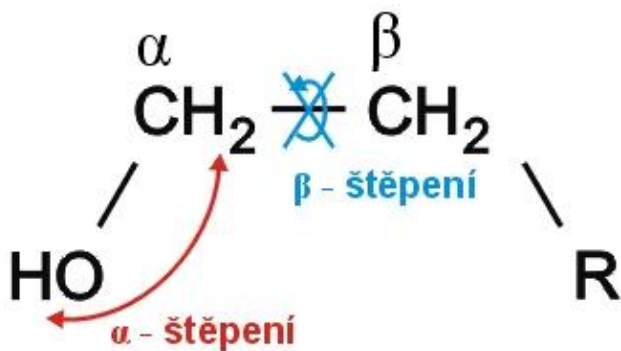


Pokud by molekula měla všude volnou rotaci, vodíky CH₂ či CH₃ skupin by byly ekvivalentní a neštěpily by se tedy. Ale právě díky absenci rotace nejsou interakce jader zprůměrované, a proto některé H-atomy leží v jiném poli molekuly, což se v ¹H NMR spektru projeví jako rozštěpení celého multipletu, nebo v případě větší neekvivalence dokonce až za vzniku dvou samostatných multipletů:



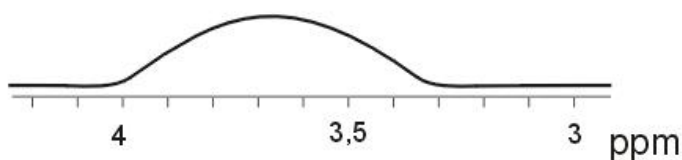
δ – posun, v jednotkách ppm. Pokud je $\delta >$ šířka multipletu \Rightarrow vznikají už samostatné multiplety

α – štěpení

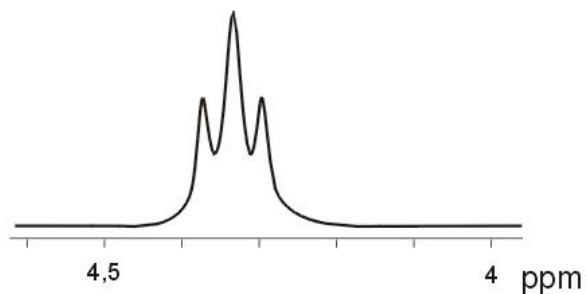


Zcela jiný efekt je α -štěpení, které je způsobené spinovou interakcí vodíku z OH skupiny s vodíkem ze skupiny α CH₂, přičemž se štěpí obě skupiny – jak vodík v OH tak vodíky v CH₂. Efekt α -štěpení lze na rozdíl od β -štěpení zrušit, a to buď záměnou skupiny OH za OD (takzvanou deuterací) nebo acetylací OH skupiny, případně selektivním decouplingem „vymazat“ potřebný signál a tím i α -štěpení.

Toto štěpení však probíhá jen tehdy, když je H málo disociován. Při použití CDCl₃ jako rozpouštědla vzorku stačí stopa kyseliny či zásady, která zvýší disociaci O...H a efekt α -štěpení mizí, přičemž vodík z OH skupiny tvoří ve spektru peak s charakteristickým tvarem:



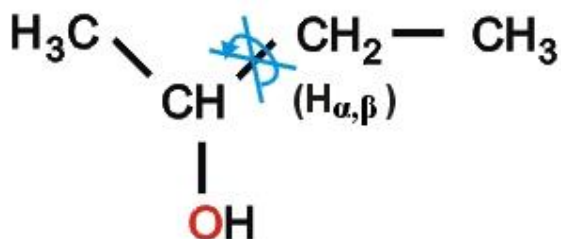
Při použití DMSO je však štěpení naopak ještě zesíleno, což je dokonce popsáno v literatuře (*). Není však úplně jasné proč. Zřejmě se DMSO svým kyslíkem přikoordinuje a vazbu stabilizuje, čímž zabrání disociaci vodíku z OH skupiny. To se ve spektru projeví tak, že vodík z OH skupiny vytvoří peak podobný signálům atomů vodíku z CH skupin, a tak podléhá stejným zákonitostem štěpení multipletů (na obrázku je znázorněn vodík z OH skupiny 2-methylbutanolu):



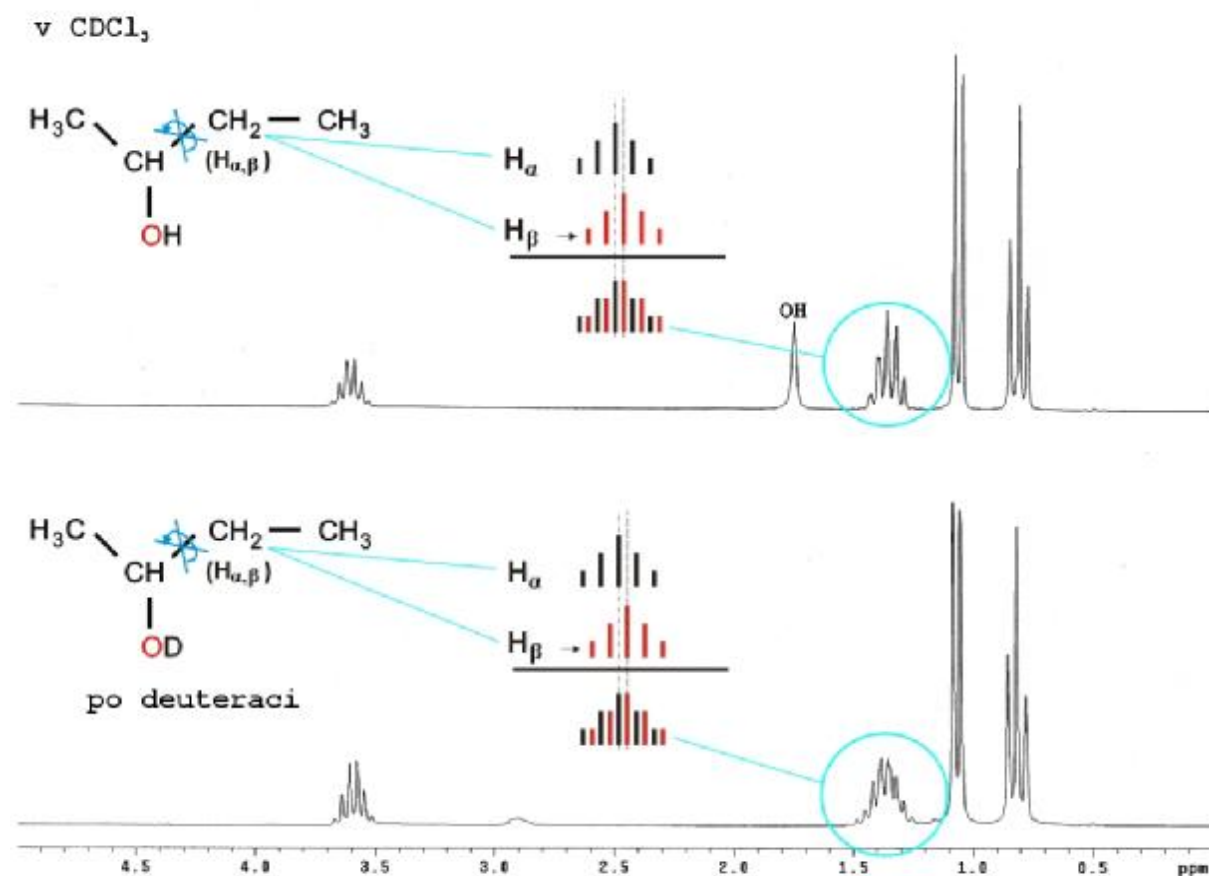
IV. Studované alkoholy

Při studii jsme začali nejprve na jednodušších alkoholech s jednou OH skupinou, popř. i s jednou CH₃ skupinou v bočním řetězci, na nichž jsme se snažili vysvětlit, proč a jakým způsobem vznikají případné efekty. Tyto zjištěné informace byly použity při popisech už složitějších alkoholů, zvláště diolů.

butan-2-ol

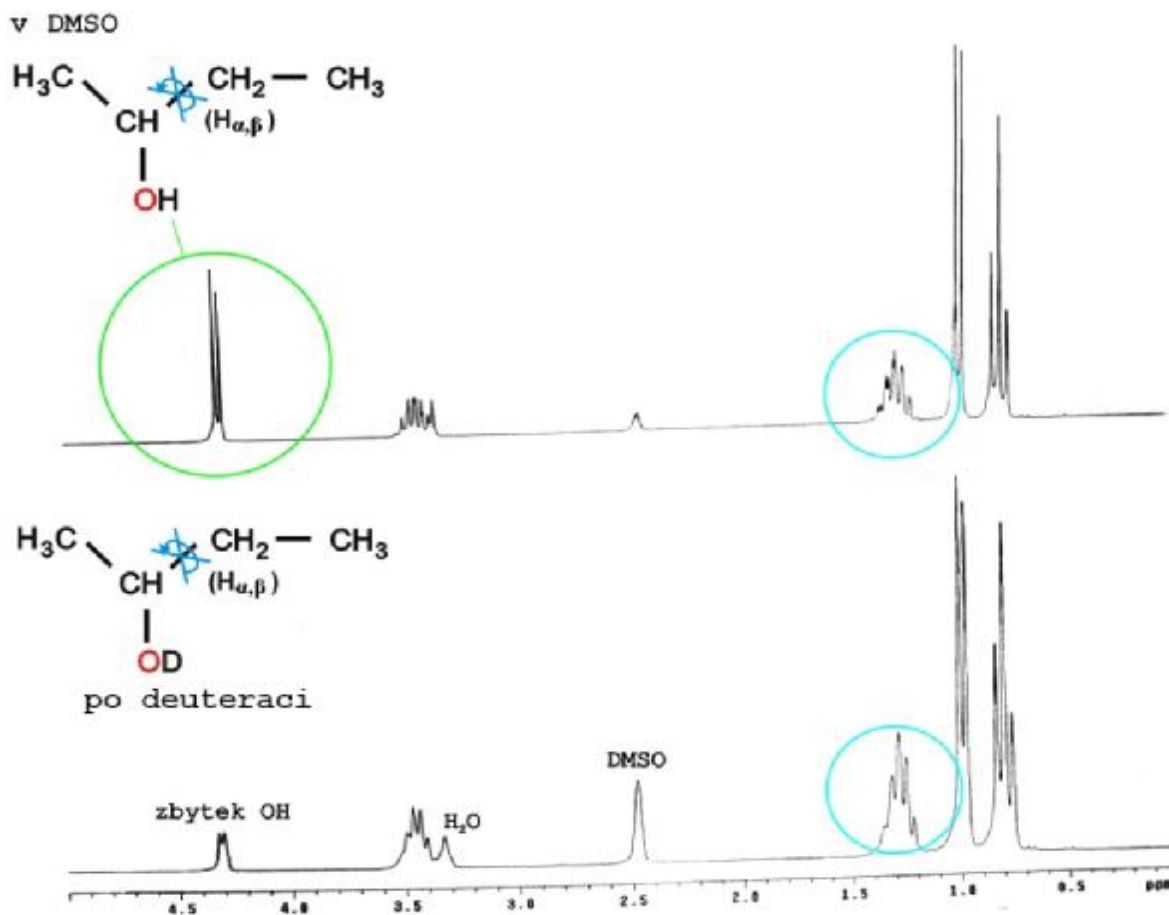


Butan-2-ol byl náš první studovaný alkohol. Právě u této látky jsme poprvé našli efekty způsobené oběma druhy štěpení. Při měření v CDCl₃ se objevuje jen β-štěpení, po deuteraci se podoba štěpení zachovává:



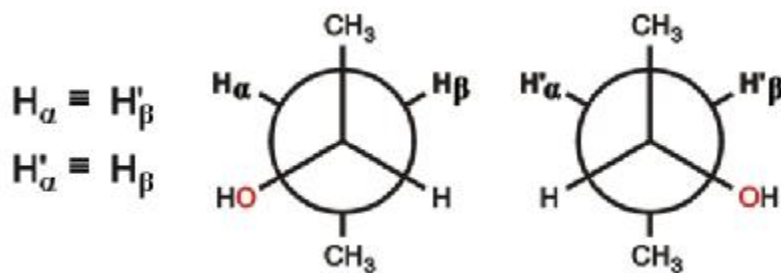
(multiplety neekvivalentních CH₂ skupin jsou modře zakroužkované)

Při měření v DMSO se objevuje i α -štěpení, které je způsobené zabráněním disociace:

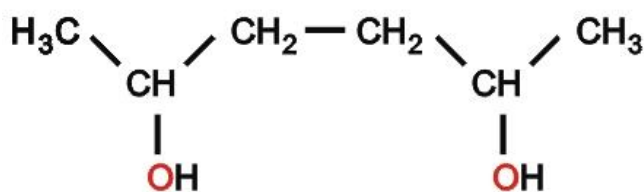


(dublet náležící vodíku z OH skupiny je zakroužkován zeleně, multiplety neekvivalentních CH_2 skupin jsou zakroužkovány modře)

Butan-2-ol má možné dva enantiomery. Mezi R a S antipody však v 1H NMR spektru není žádný rozdíl, neboť platí:

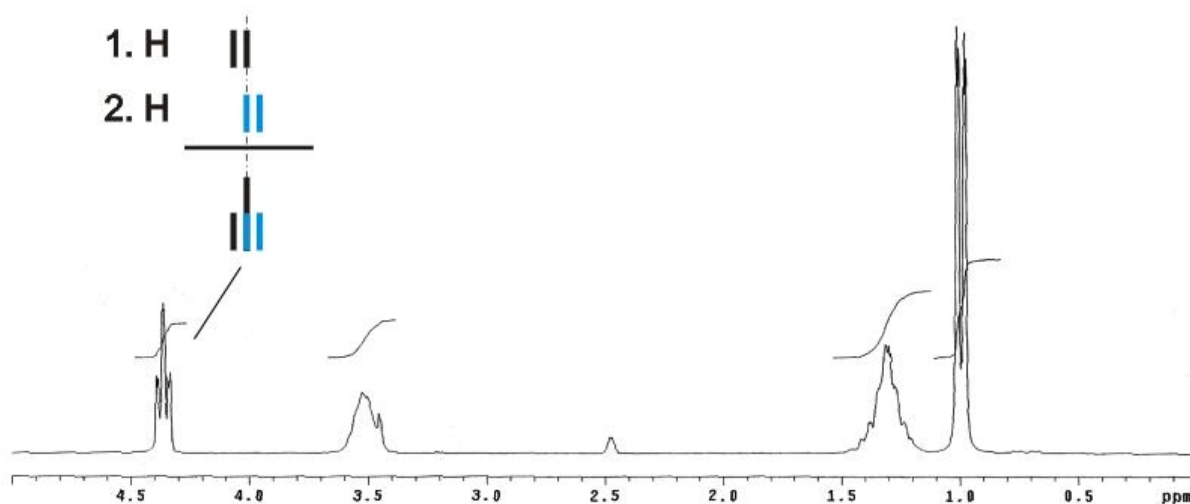


hexan-2,5-diol

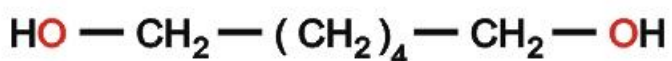


Vzhledem ke stavbě tohoto alkoholu jsme předpokládali nalezení stejných efektů jako u butan-2-olu. Tak tomu skutečně také bylo. Měření jsme prováděli pouze v DMSO, jelikož dioly jsou málo rozpustné v CDCl_3 . Oproti

butan-2-olu poskytuje hexan-2,5-diol dva v ^1H NMR spektru odlišitelné enantiomery, proto jsou obě CH_3 skupiny jemně štěpené a signál CH skupin je „rozmazaný“. Stejně nejsou ani oba vodíky z OH skupin, dva dublety se překrývají a vytvářejí falešný triplet:



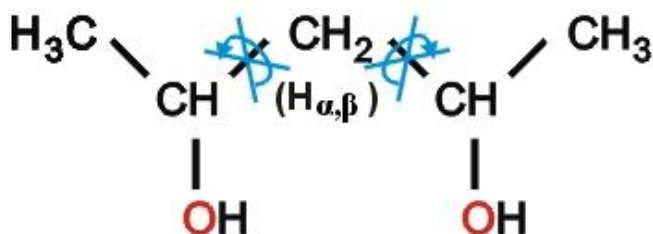
hexan-1,6-diol



V celé molekule hexan-1,6-diolu je volná rotace vazeb, proto se objevuje pouze α -štěpení. Obě CH_2OH

skupiny jsou ekvivalentní, vodíkový signál OH skupiny je štěpen sousední CH_2 skupinou na triplet a naopak, vodík z OH skupiny štěpí triplet sousední CH_2 skupiny na kvadruplet. Efekt α -štěpení mizí selektivním decouplingem i deuterací (viz přílohy).

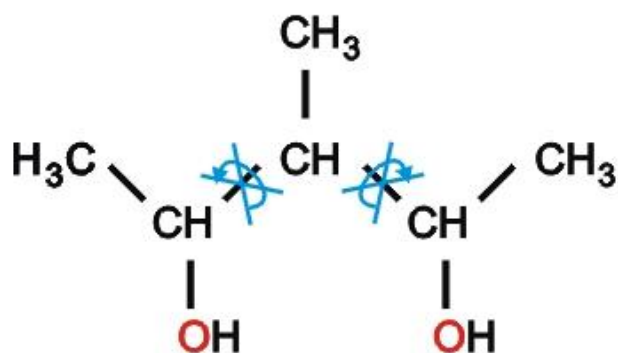
pentan-2,4-diol



Pentan-2,4-diol poskytuje rovněž jako hexan-2,5-diol dva enantiomery. Jelikož jsou však obě OH skupiny o pozici blíže k sobě, ovlivňují se více – oba vodíky z OH skupin tvoří dublety, navzájem posunuté více než u hexan-2,5-diolu ($\delta = 0,2$ ppm tj. 40Hz). Dublety OH skupin jsou způsobené

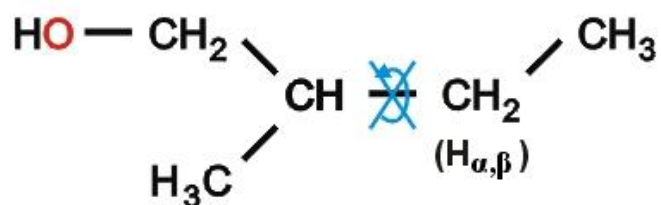
interakcí s CH skupinami, což jsme prokázali selektivním decouplingem (ozářením CH skupin přejdou signály vodíků z OH skupin na singlety, viz přílohy).

3-methylpentan-2,4-diol

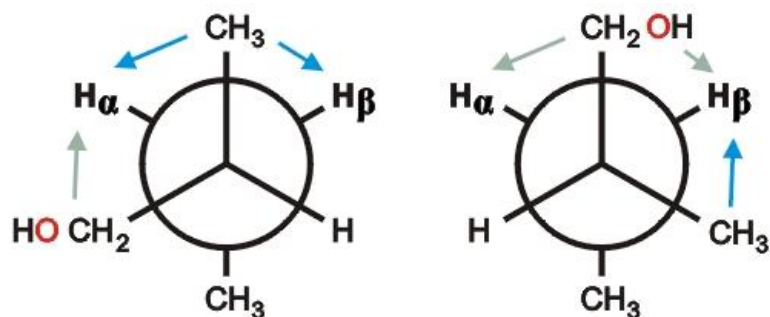


Nalezeny stejné efekty jako v minulém případě.

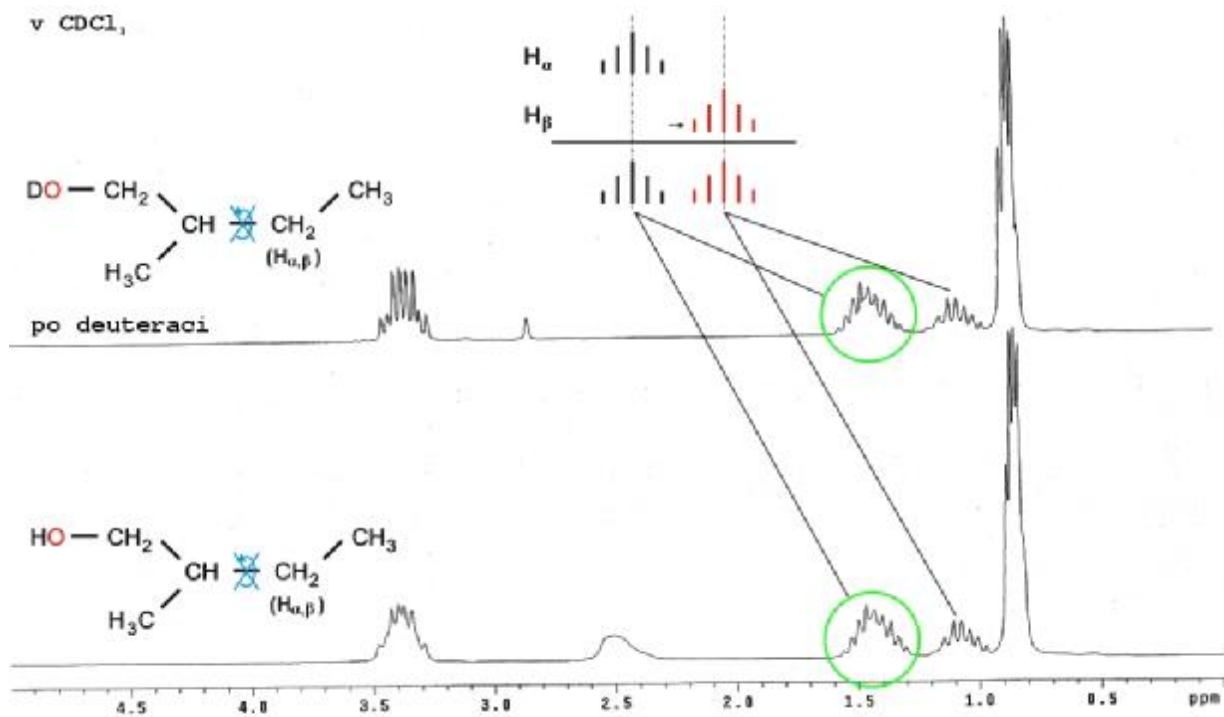
2-methylbutanol



Z důvodu přítomnosti objemných skupin, které více působí na vedlejší vodíkový atom, je neekvivalence H_α a H_β větší, β -štěpení štěpení se uplatňuje více, proto skupina CH_2 poskytuje dva multiplety.

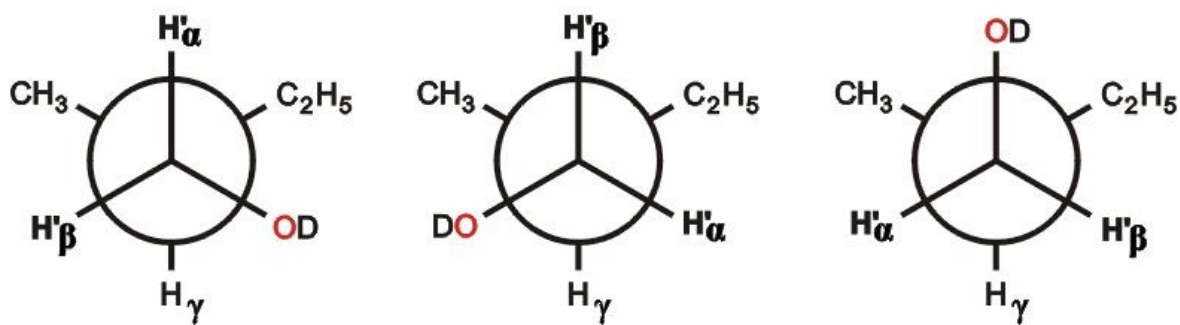


Znázornění neekvivalentního působení na H_α a H_β

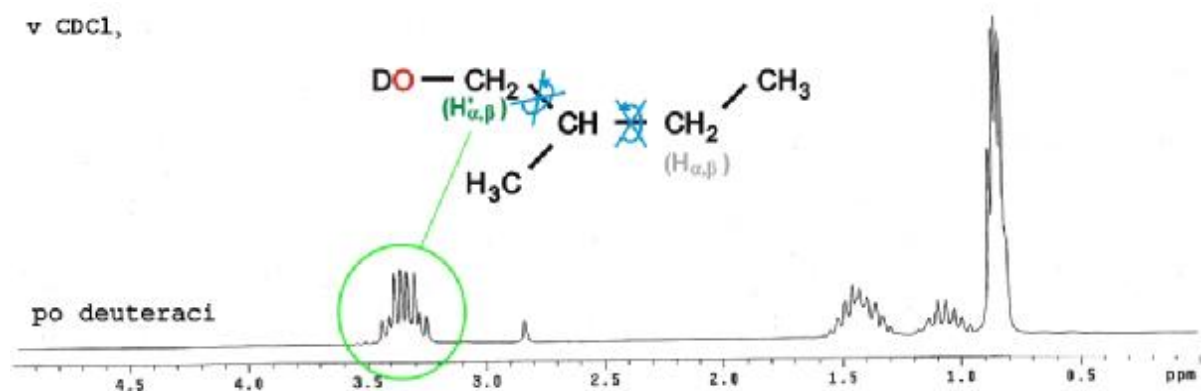


(zeleně zakroužkované multiplety vznikly překrytím signálů od CH skupiny a jednoho vodíku pocházejícího právě z nekvivaletní skupiny CH_2)

2-methylbutanol poskytuje 2 antipody, které jsou v ^1H NMR spektrech neodlišitelné. Avšak u každého z antipodů mohou existovat 3, v ^1H NMR spektrech odlišitelné, konformery:



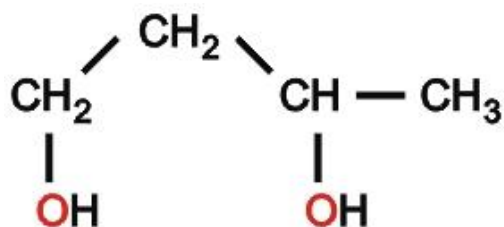
Z tohoto důvodu se ve spektru objevuje veliké štěpení CH₂ skupiny, která sousedí s OH (popř. OD) skupinou. Signály těchto skupin, pocházející z různých konformerů, jsou vzájemně posunuté, překrývají se a vytvářejí složitý multiplet (zeleně zakroužkovaný):



(zvláště zřetelný je tento jev ve spektru, kde je 2-methylbutanol deuterovaný a měřen v CDCl₃, viz přílohy)

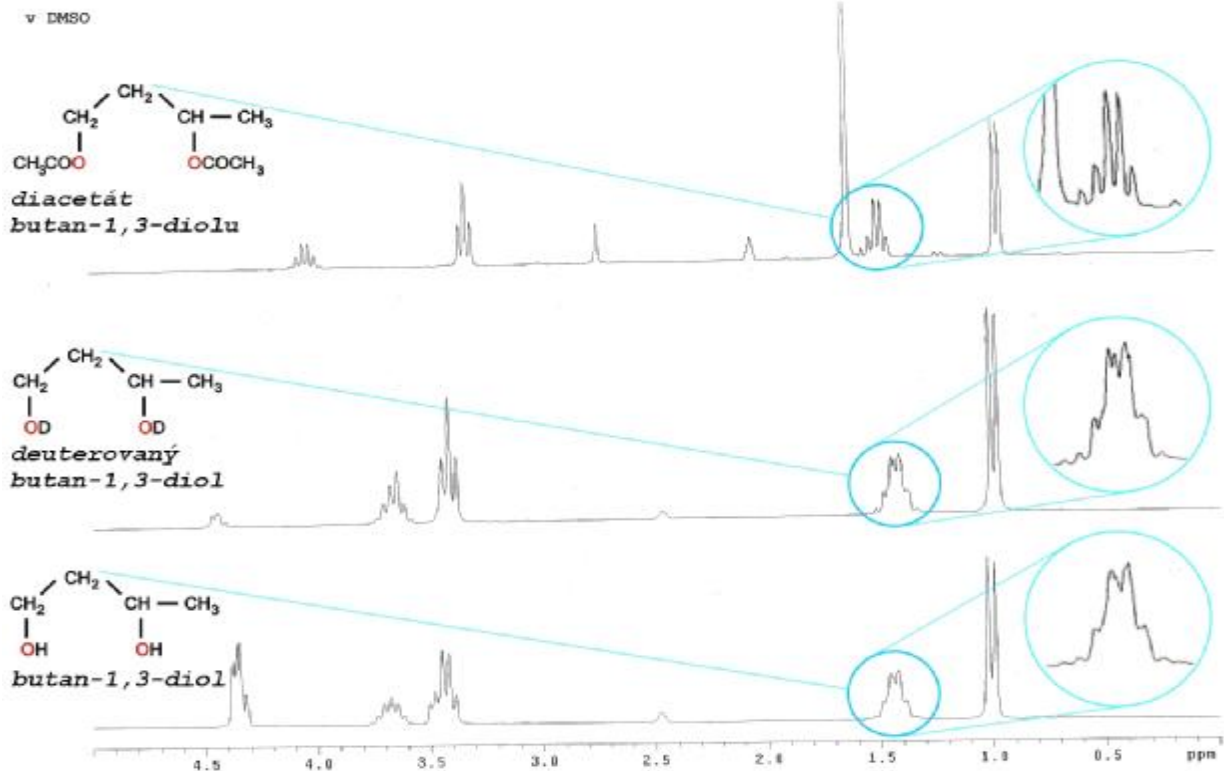
Při měření v CDCl₃, se stejně jako v případě butan-2-olu, objevuje jen β -štěpení (po deuteraci zůstává multiplicita stejná), v DMSO se objevuje i α -štěpení (deuterací se multiplicita mění).

butan-1,3-diol

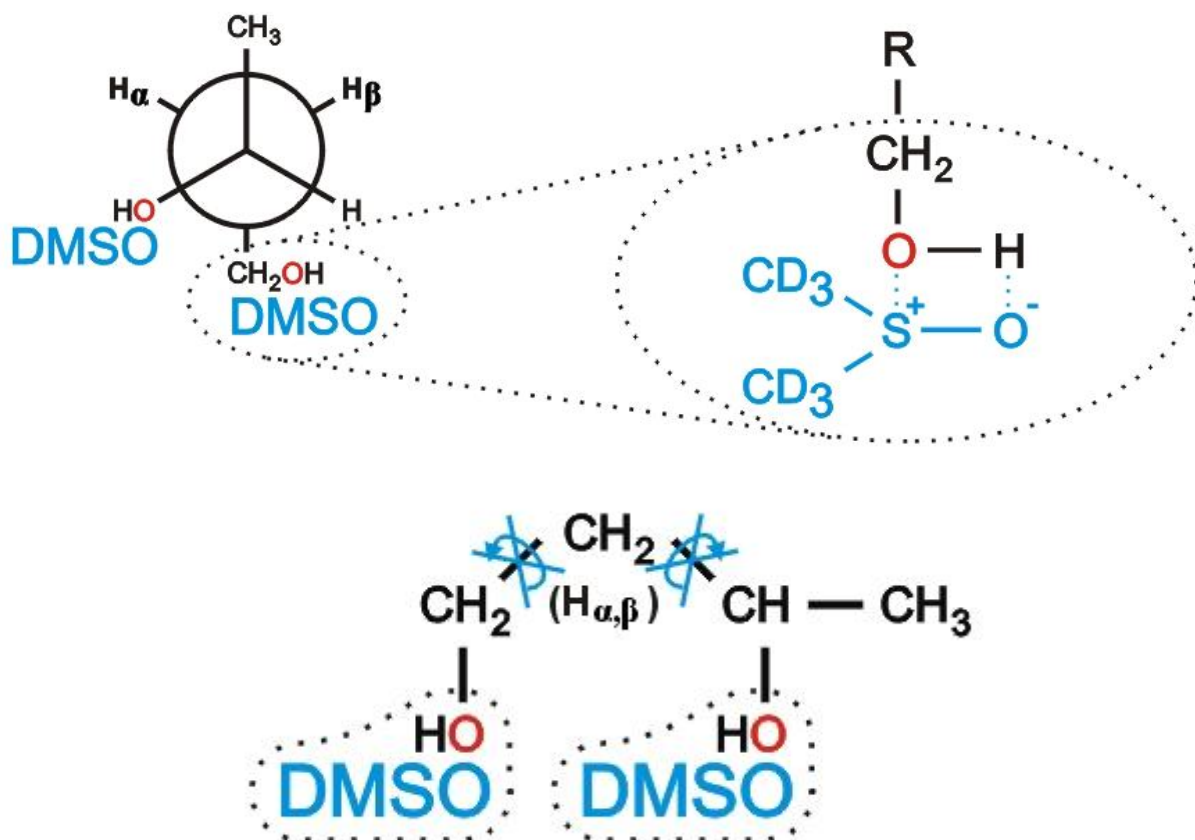


Časem, jak jsme postupovali v práci, se nám u stále většího počtu alkoholů změřených v DMSO vyskytovaly efekty, které by se objevovat ve spektrech neměly. Proto vznikla myšlenka, že vzniklé efekty způsobuje vzniklý komplex DMSO – alkohol. A právě u butan-1,3-diolu jsme si naše podezření potvrdili. Při měření v DMSO se objevuje jak α -štěpení způsobené zabráněním disociace, tak β -štěpení způsobené omezením volné rotace C – C vazby.

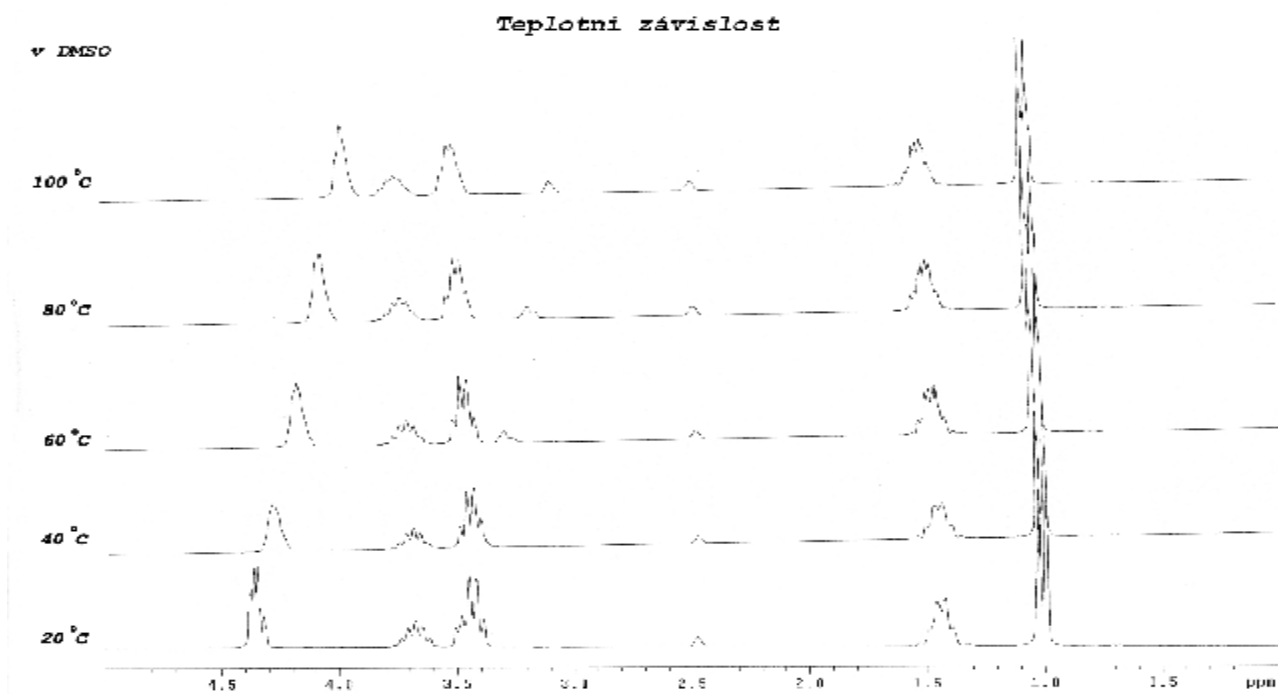
Zjistili jsme však, že DMSO nejen že zabrání disociaci, ale způsobuje ještě jeden zajímavý efekt. Původní kvadruplet prostřední CH₂ skupiny (ve spektru modře zakroužkovaný), který je i v acetátu tohoto diolu, se začíná v DMSO štěpit:



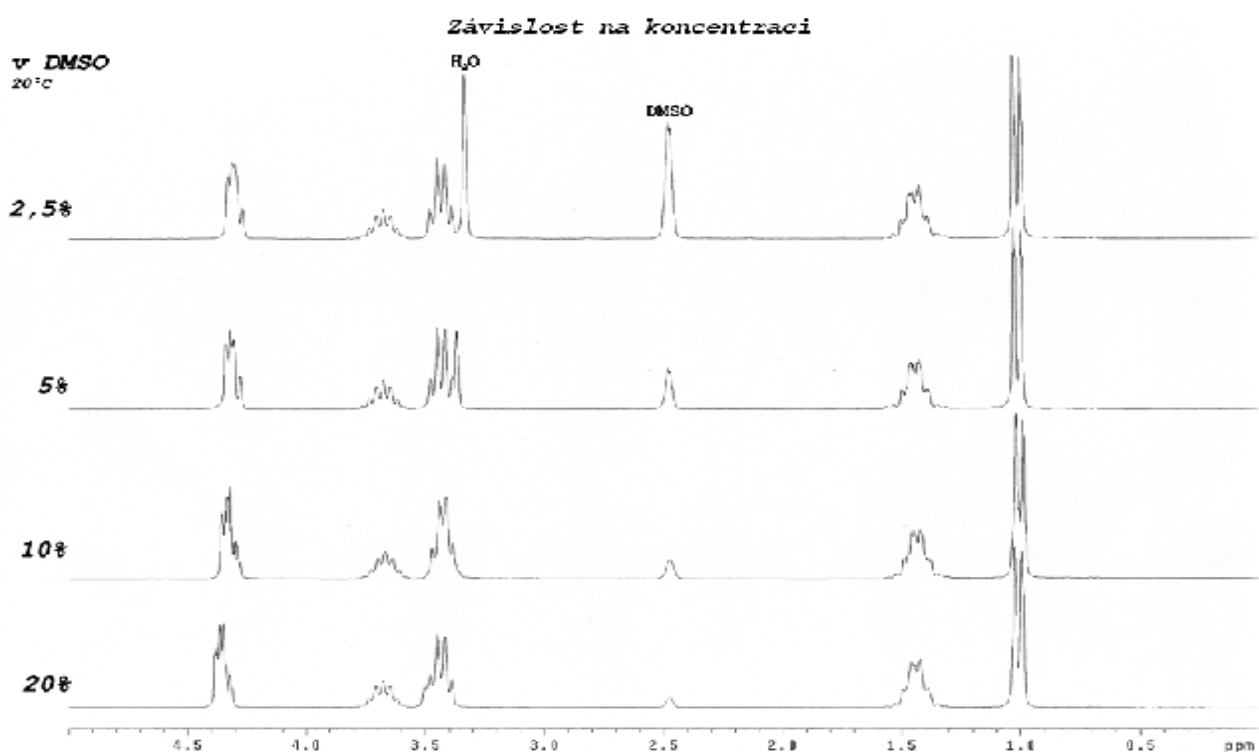
Tento efekt však nemůžou způsobovat vodíky z obou OH skupin, jelikož po deuteraci se štěpení zachovalo. Z tohoto jsme usoudili, že jde o β -štěpení způsobené objemným komplexem DMSO s alkoholem:



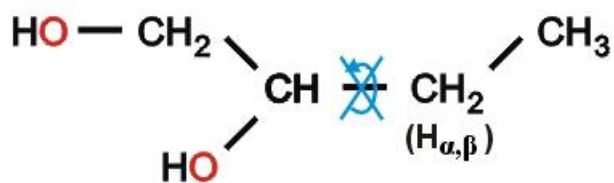
Abychom zjistili, jak moc pevná je vazba DMSO - alkohol, měřili jsme také teplotní závislost. Z ní vyplývá, že je velmi pevná, neboť průběh štěpení se s teplotou, až na drobné změny, nemění - komplex se tedy zvýšením teploty nezničí:



Změna koncentrace diolu v DMSO taktéž nemá na spektra výrazný vliv:



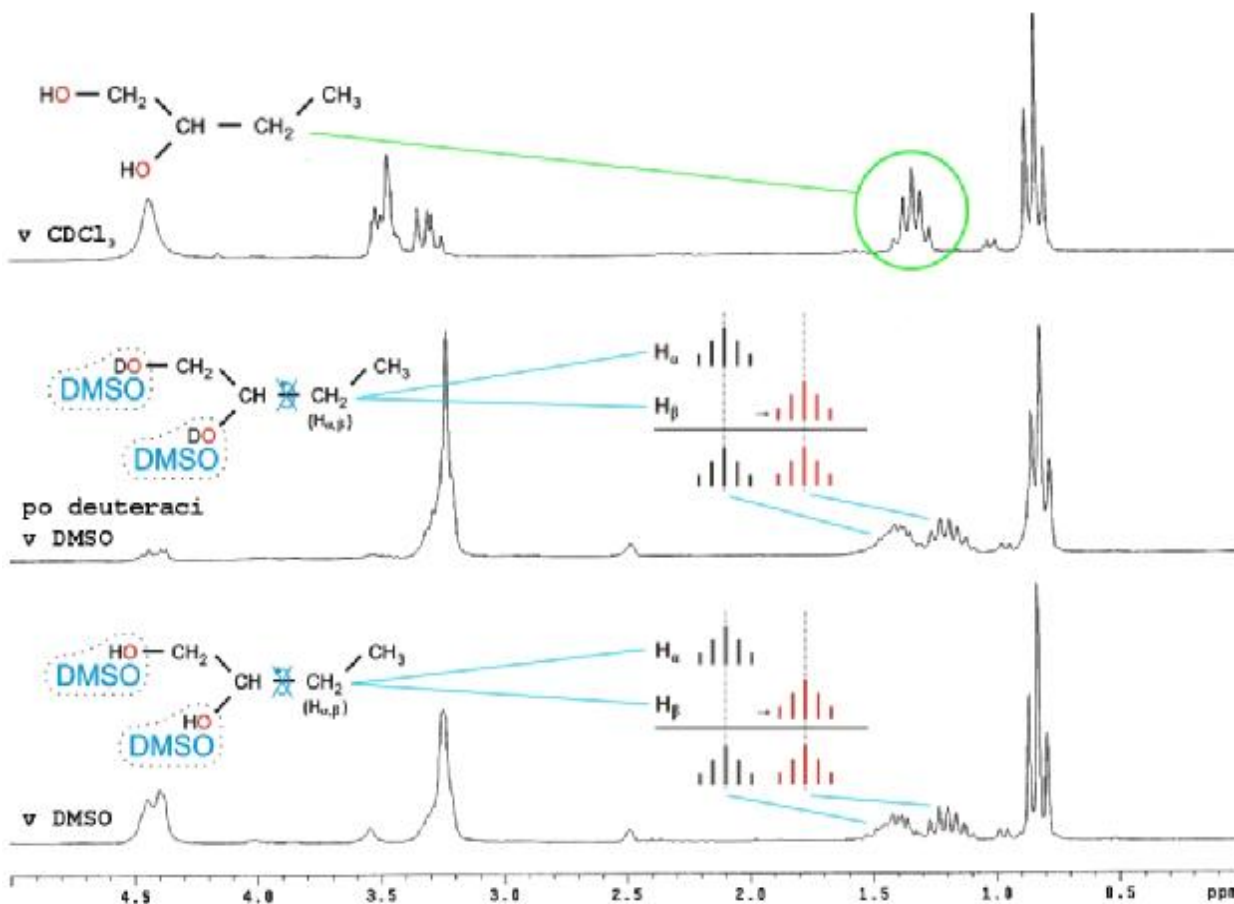
butan-1,2-diol



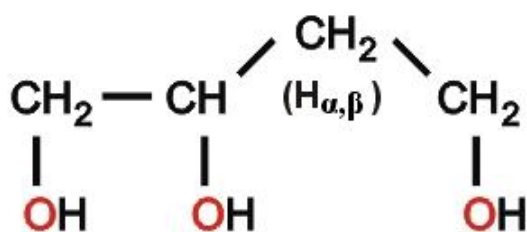
Abychom si byli zcela jisti naši domněnkou o komplexaci, hledali jsme vhodnější látku, u které by byl efekt potlačení rotace vlivem DMSO výraznější. Nalezenou látkou byl právě butan-1,2-diol, u kterého se signál CH₂ skupiny

rozdělil na dva zcela samostatné multiplety ($\delta = 0,2 \text{ ppm} = 40\text{Hz}$), jelikož pole sousedních DMSO-skupin, připojených komplexací, působí na oba vodíky CH₂ skupiny silněji, než v případě butan-1,3-diolu.

Při měření v CDCl₃ poskytuje CH₂ skupina čistý kvintuplet při 1,35 ppm (zeleně zakroužkovaný), neboť molekula má volnou rotaci vazeb. Ale právě při použití DMSO jako rozpouštědla se ve spektrech silně projevuje β -štěpení, což je tedy důkaz vzniku komplexu DMSO – alkohol, který zabrání rotaci:



butan-1,2,4-triol



Ve spektrech silné štěpení CH₂ skupiny ($0,2 \text{ ppm} = 40\text{Hz}$) vlivem vzniku komplexu DMSO – alkohol (β -štěpení). Stejně efekty jako v případě butan-1,2-diolu. Vzájemné štěpení vodíků z OH skupin s vodíky z CH (CH₂) skupin prokázáno deuteračí (viz přílohy).

V. Výsledky

- Vysvětlili jsme α a β -štěpení.
- Dokázali jsme komplexaci DMSO s OH skupinami alkoholů, přičemž bylo zjištěno, že tento komplex je velice stabilní a nemění se při teplotních a koncentračních změnách. Orientačně bylo také ověřeno, že malé změny pH vyvolané stopou D_2SO_4 a NaOD tento komplex neporušují a výsledné spektrum nijak neovlivňují, narozdíl od spekter měřených v $CDCl_3$.

VI. Závěr

Námi zjištěné informace mají uplatnění především při dalších studiích alkoholů a také pro vysvětlení odchýlného chování spekter některých látek obsahujících OH skupinu při měření v deuteriochloroformu a deuterovaném dimethylsulfoxidu. Podobný efekt byl například nalezen u skupiny látek odvozených od 2-fenylethanolu (***) a některých sloučenin kys. mléčné (***).

VII. Seznam použité literatury

(*) „Při použití DMSO jako rozpouštědla vzniká pevná vodíková vazba mezi molekulami rozpouštědla a vodíky hydroxyly. Tím je znesnadněna výměna protonů (H^+ iontů) a většinou pak lze pozorovat spin – spinovou interakci hydroxylového protonu s protony na α – uhlících alkoholu.“

S. Spasov, L. Kamenov : Jaderná magnetická rezonance v organické chemii, S. 135, SNTL 1981 Praha

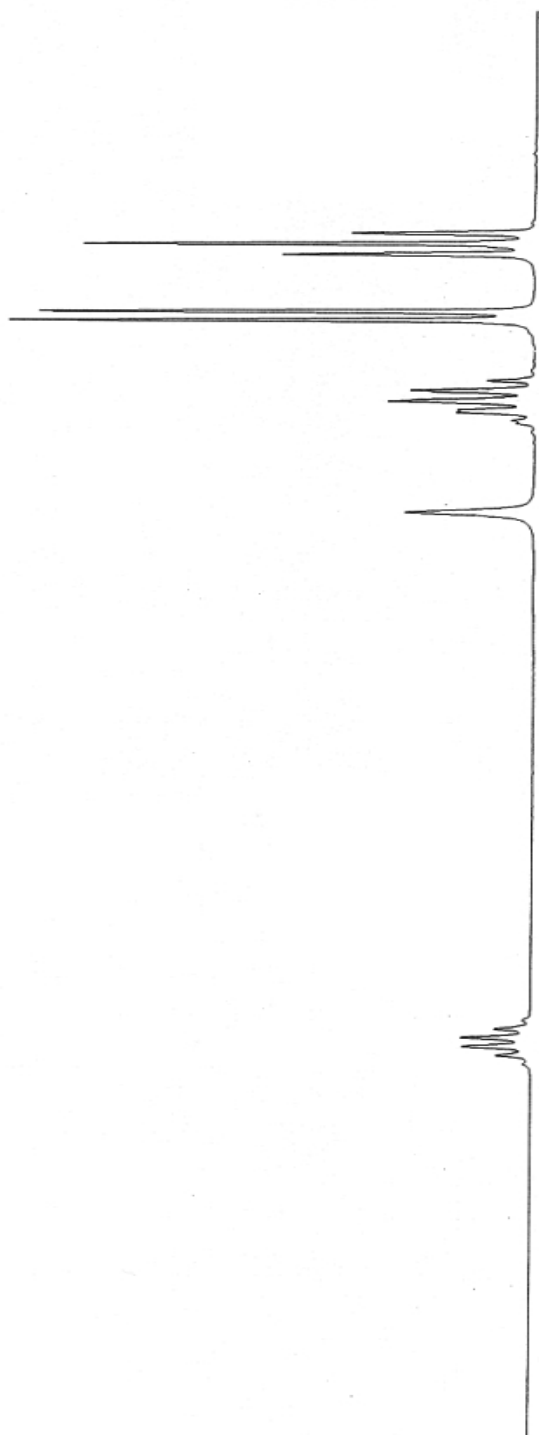
(**) Ing. J. Havlíček CSc., Zentiva, nepublikované výsledky

(***) Mgr. M. Kašpar CSc., Fzú AVČR, soukromé sdělení

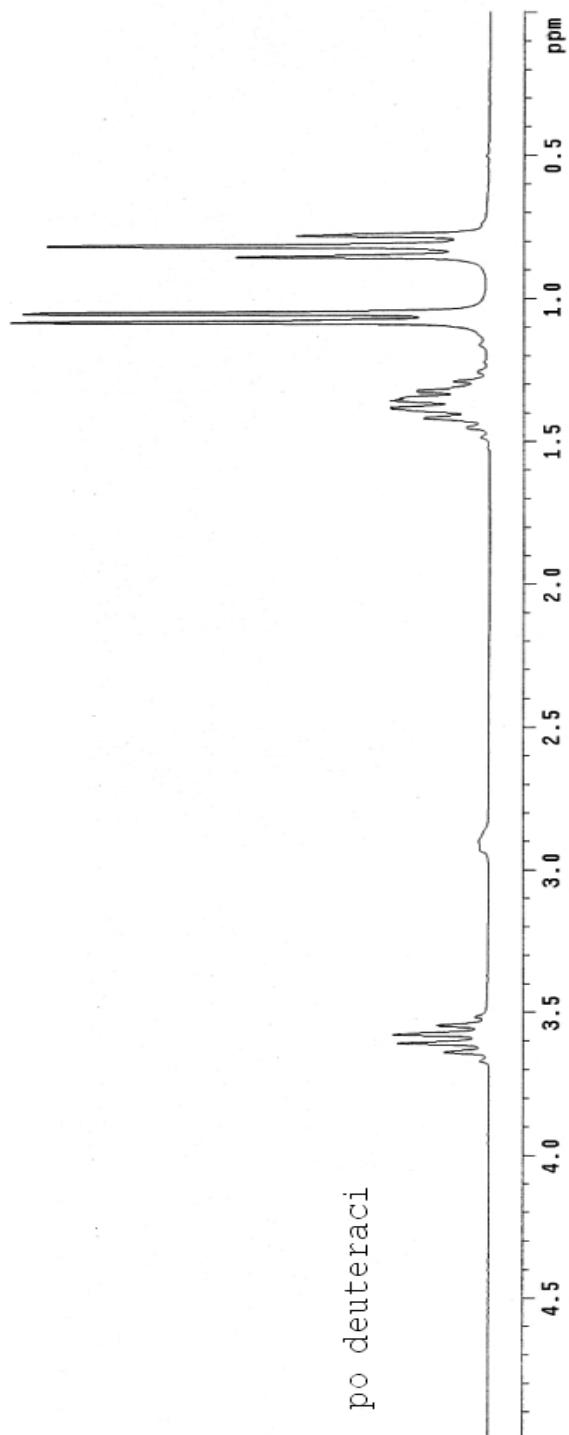
VIII. Přílohy

butan-2-ol

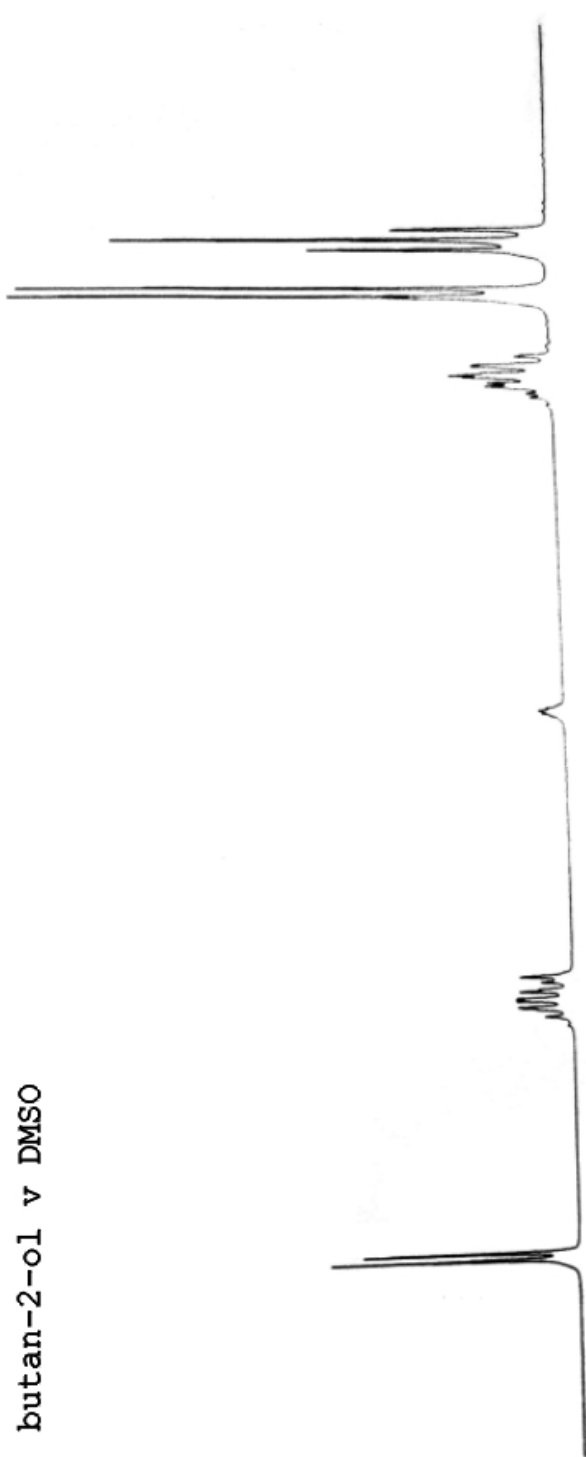
butan-2-ol v CDCl_3



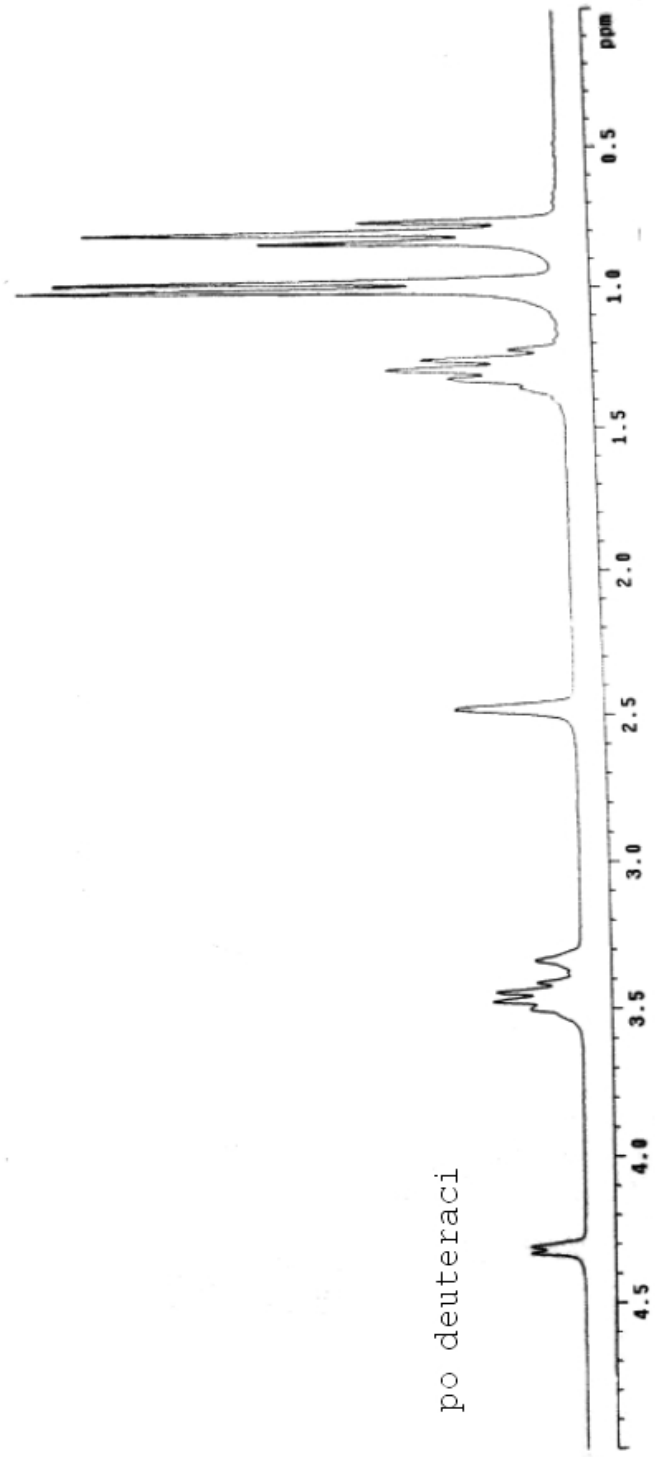
po deuteraci



butan-2-ol v DMSO

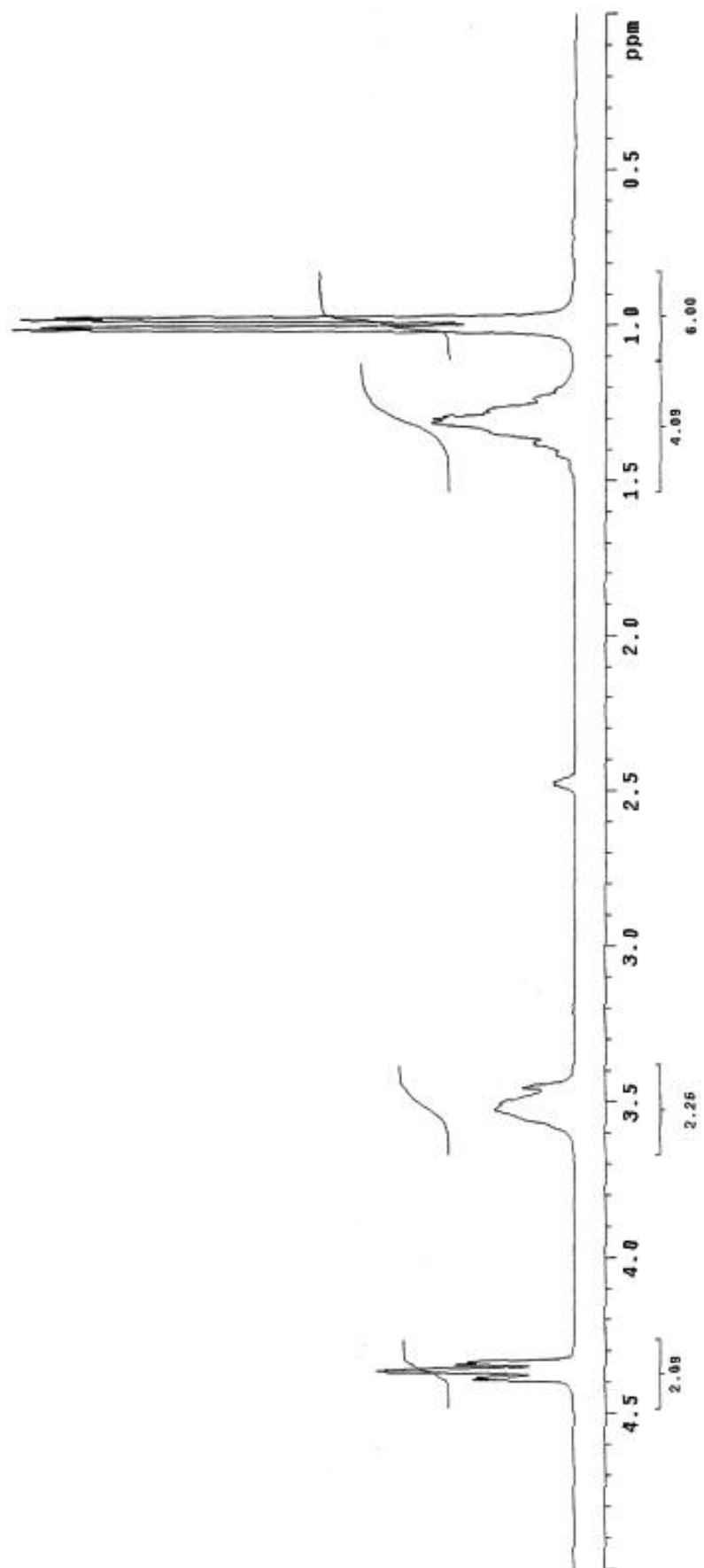


po deuteraci



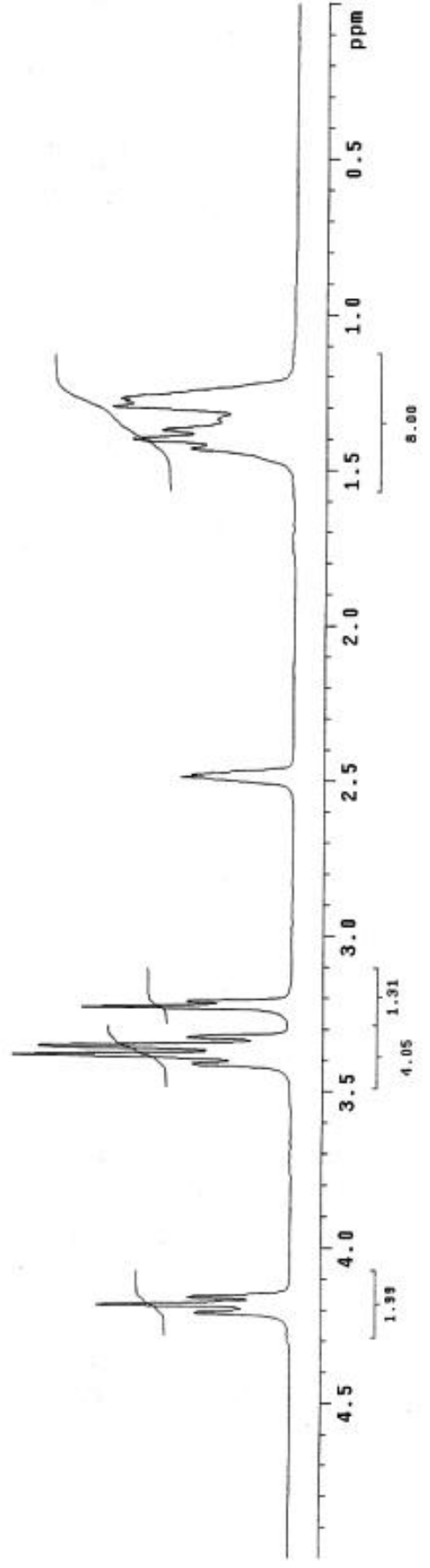
hexan-2,5-diol

hexan-2,5-diol v DMSO

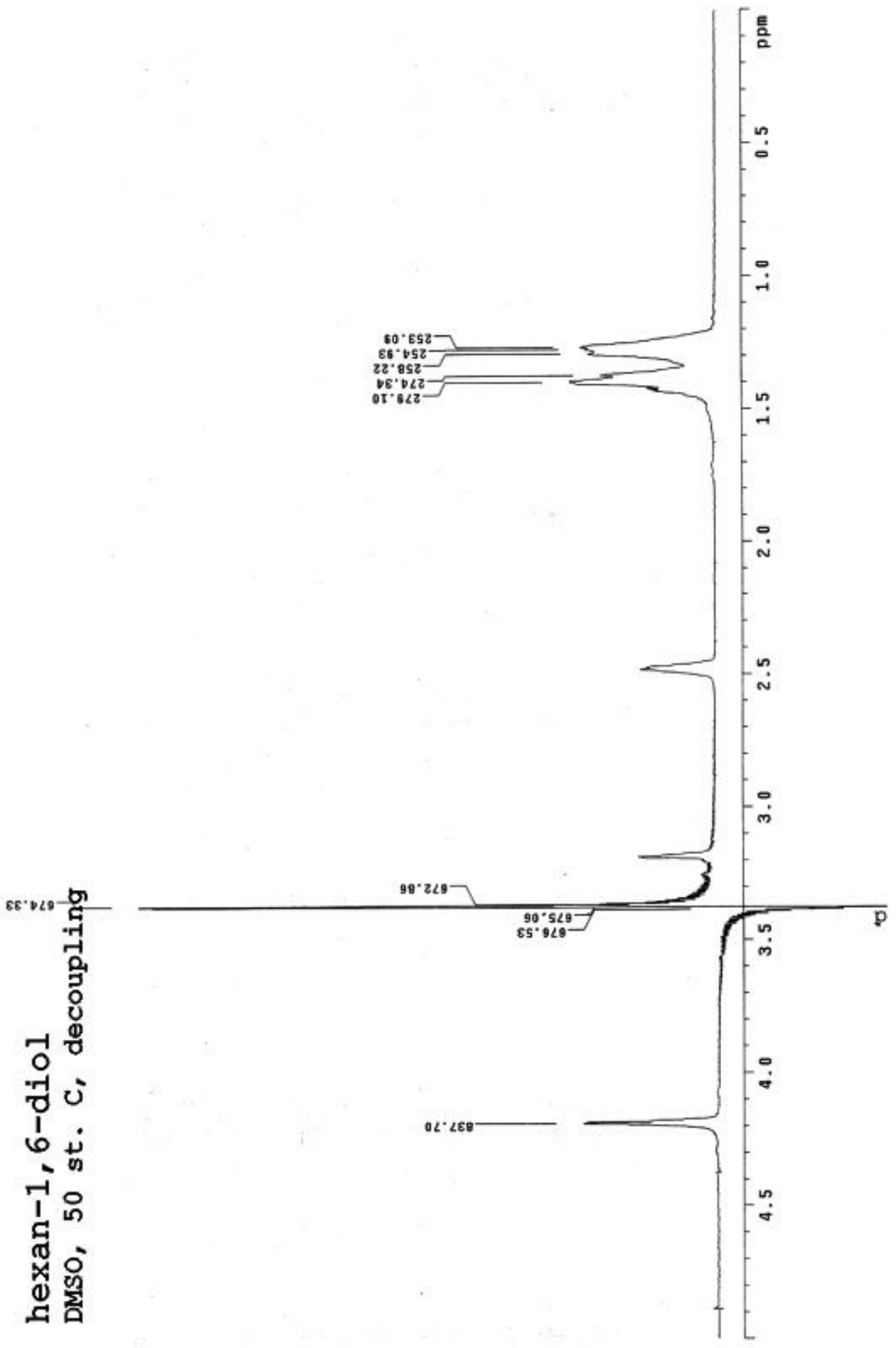


hexan-1,6-diol
DMSO, 50 st. C

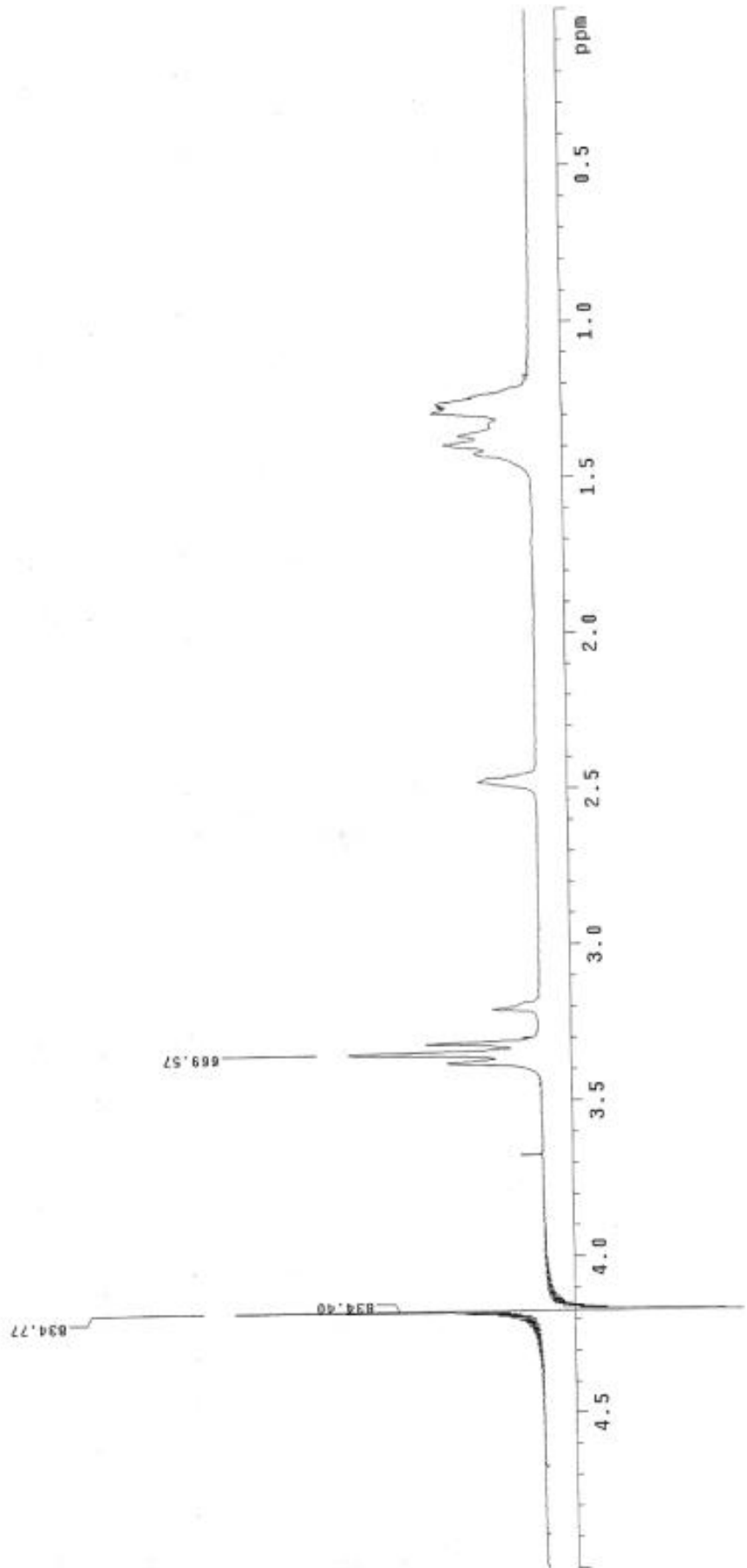
hexan-1,6-diol



hexan-1,6-diol
DMSO, 50 st. C, decoupling

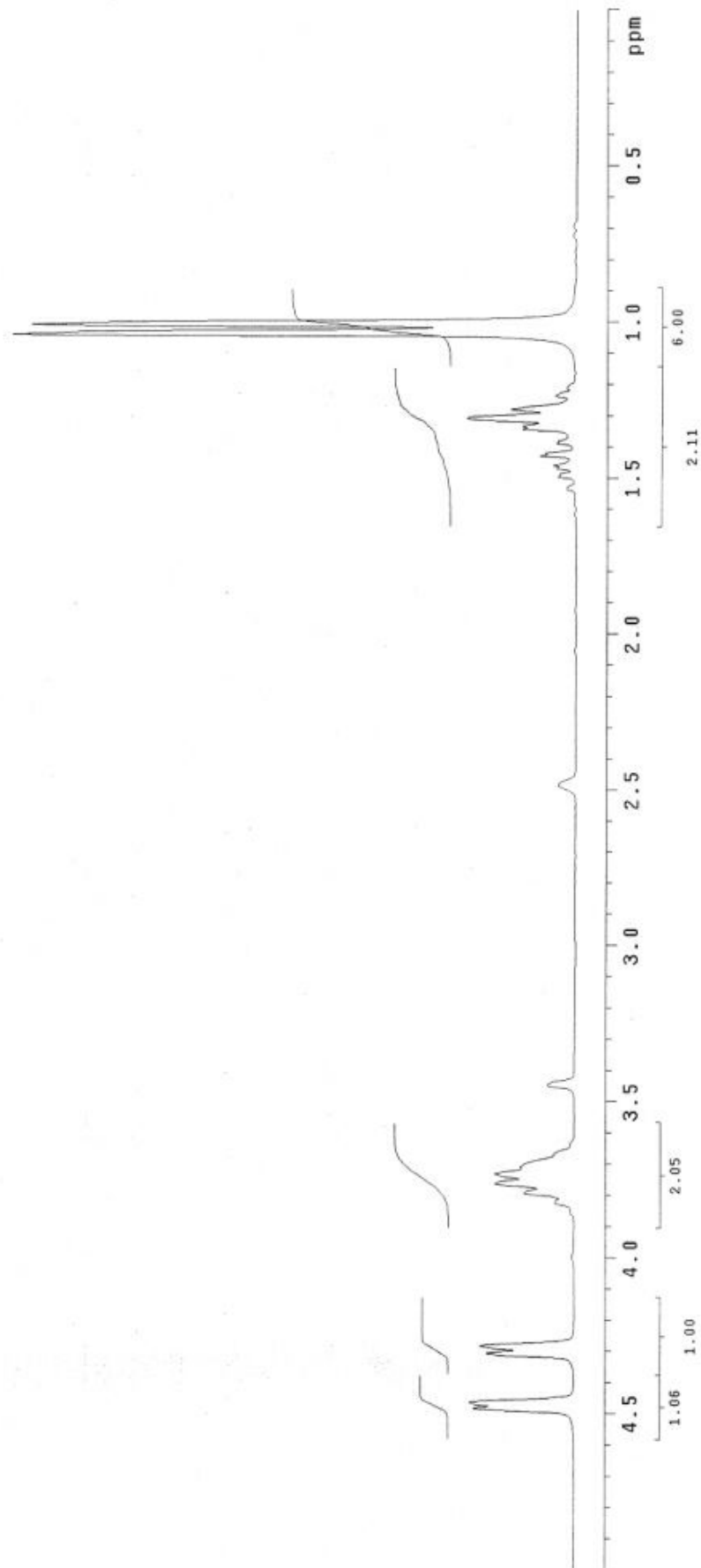


hexan-1,6-diol
DMSO, 50 st. C, decoupling

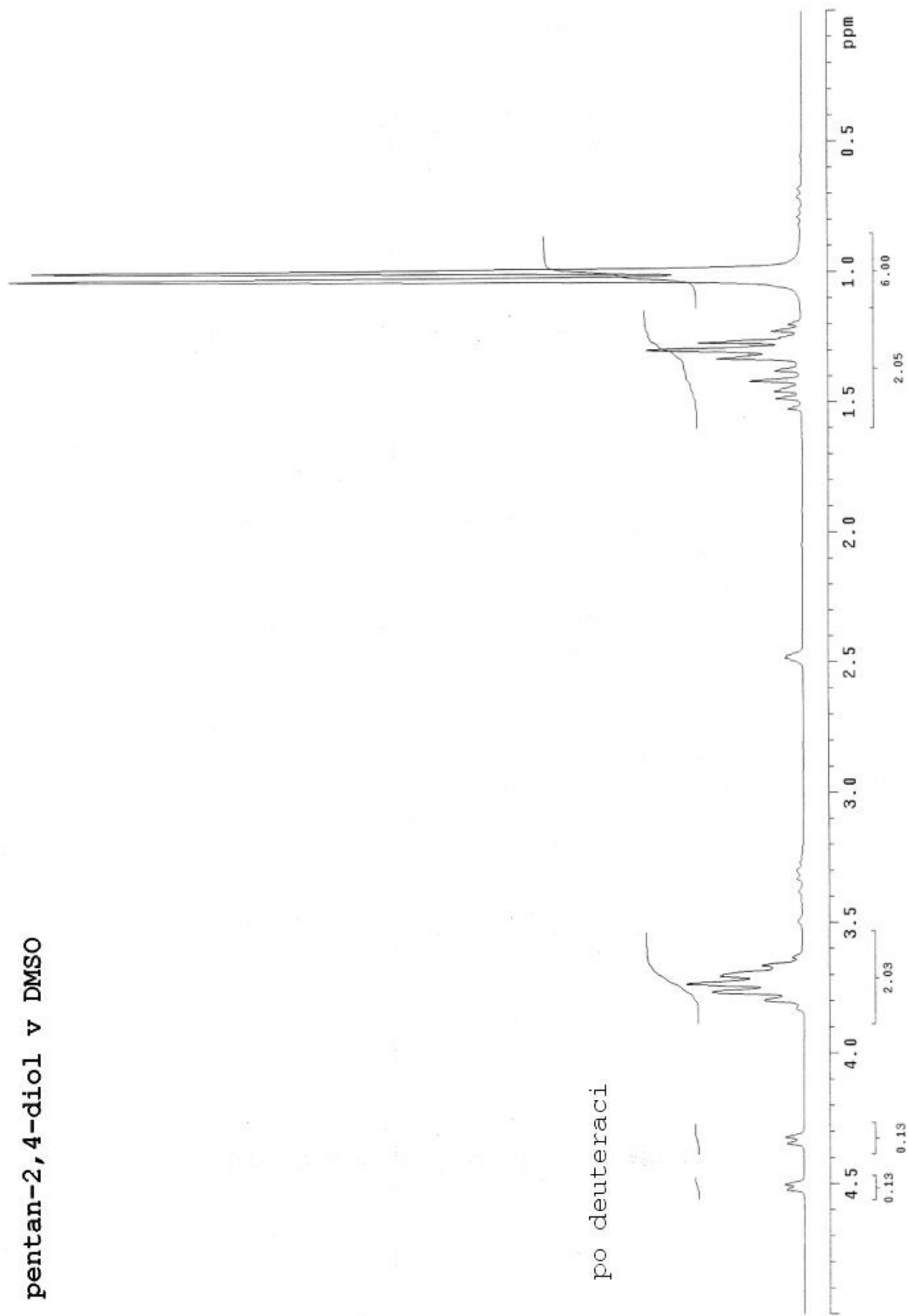


pentan-2,4-diol

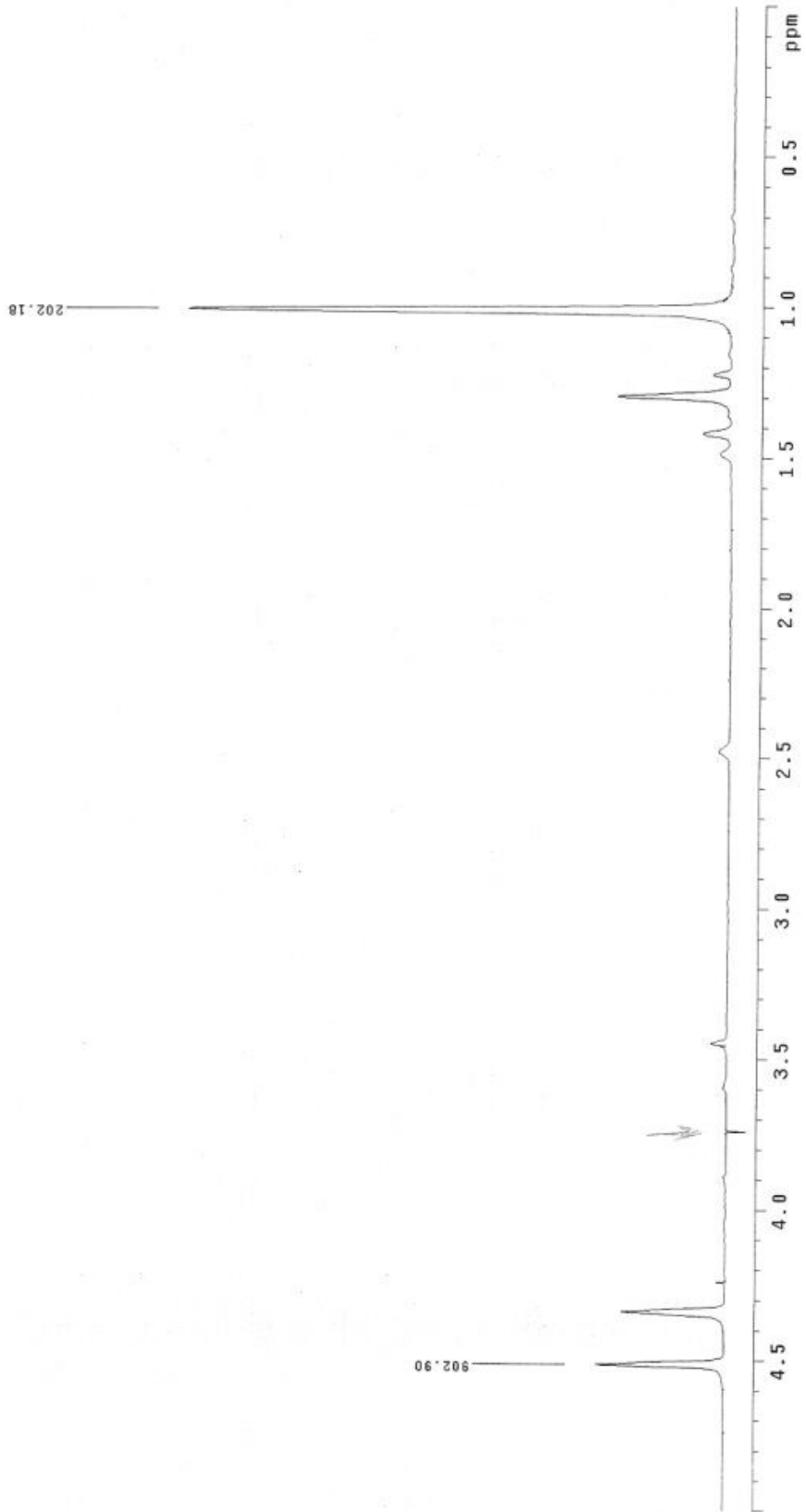
pentan-2,4-diol v DMSO



pentan-2,4-diol v DMSO

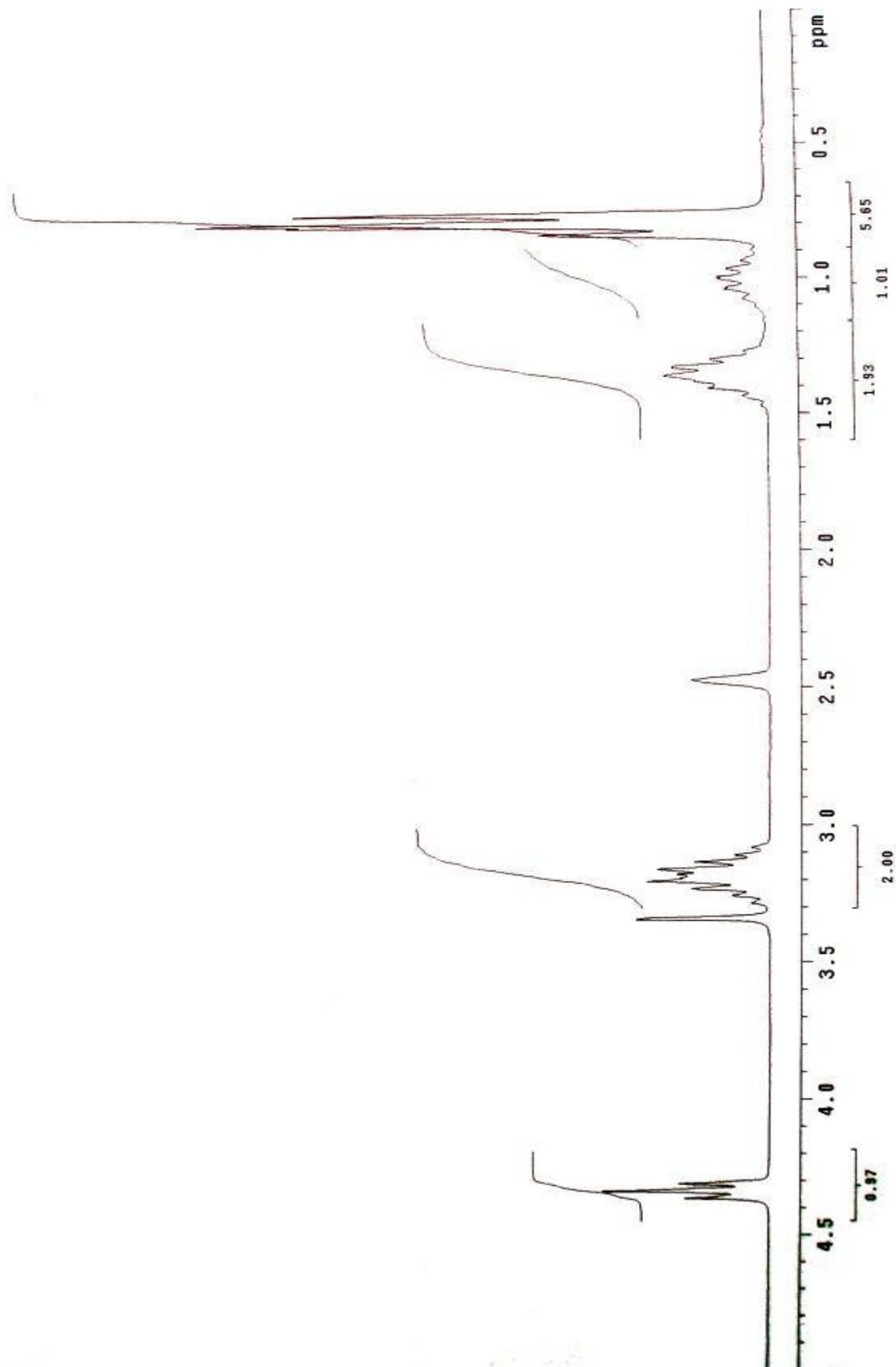


pentan-2, 4-diol v DMSO
decoupling

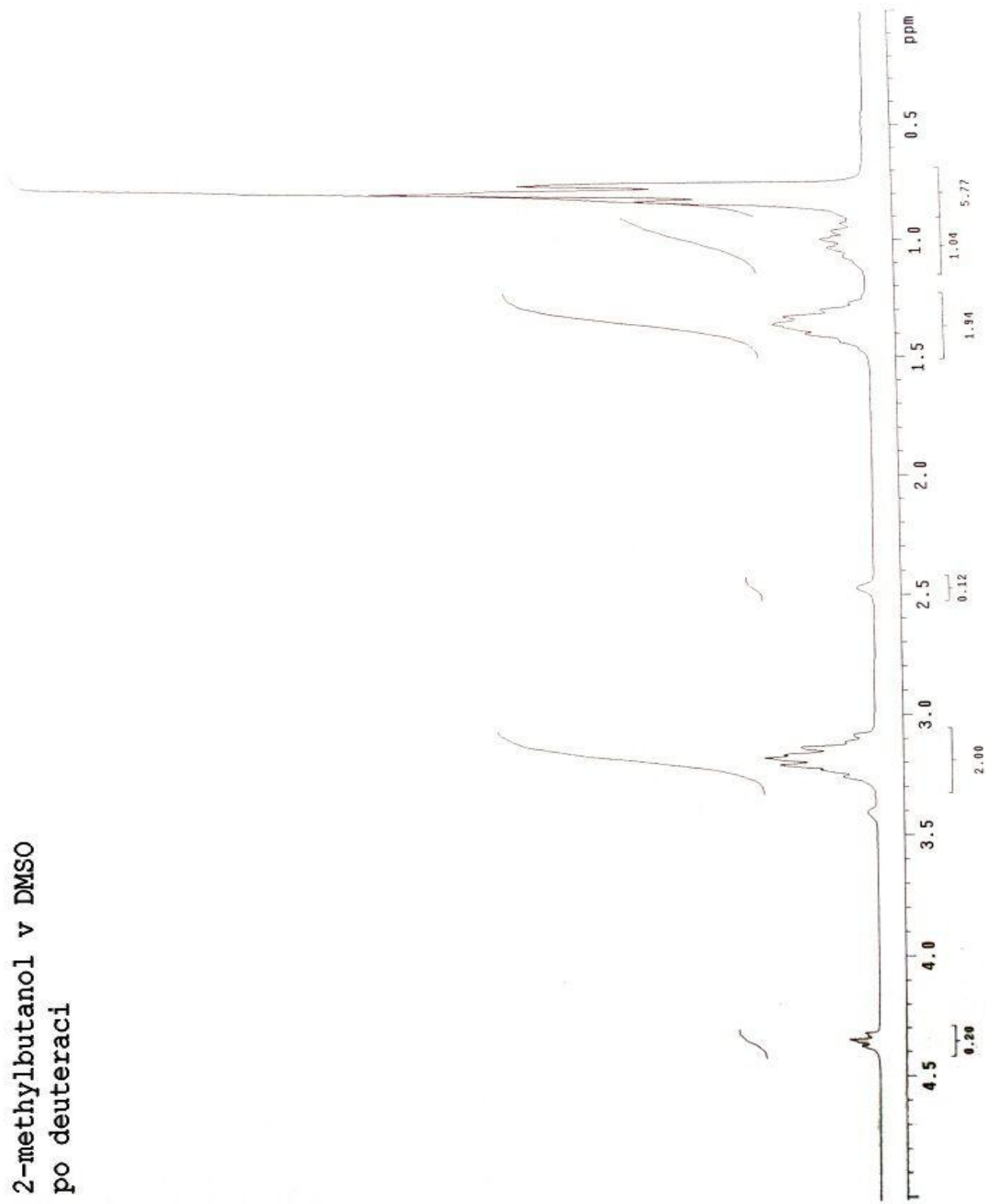


2-methylbutanol

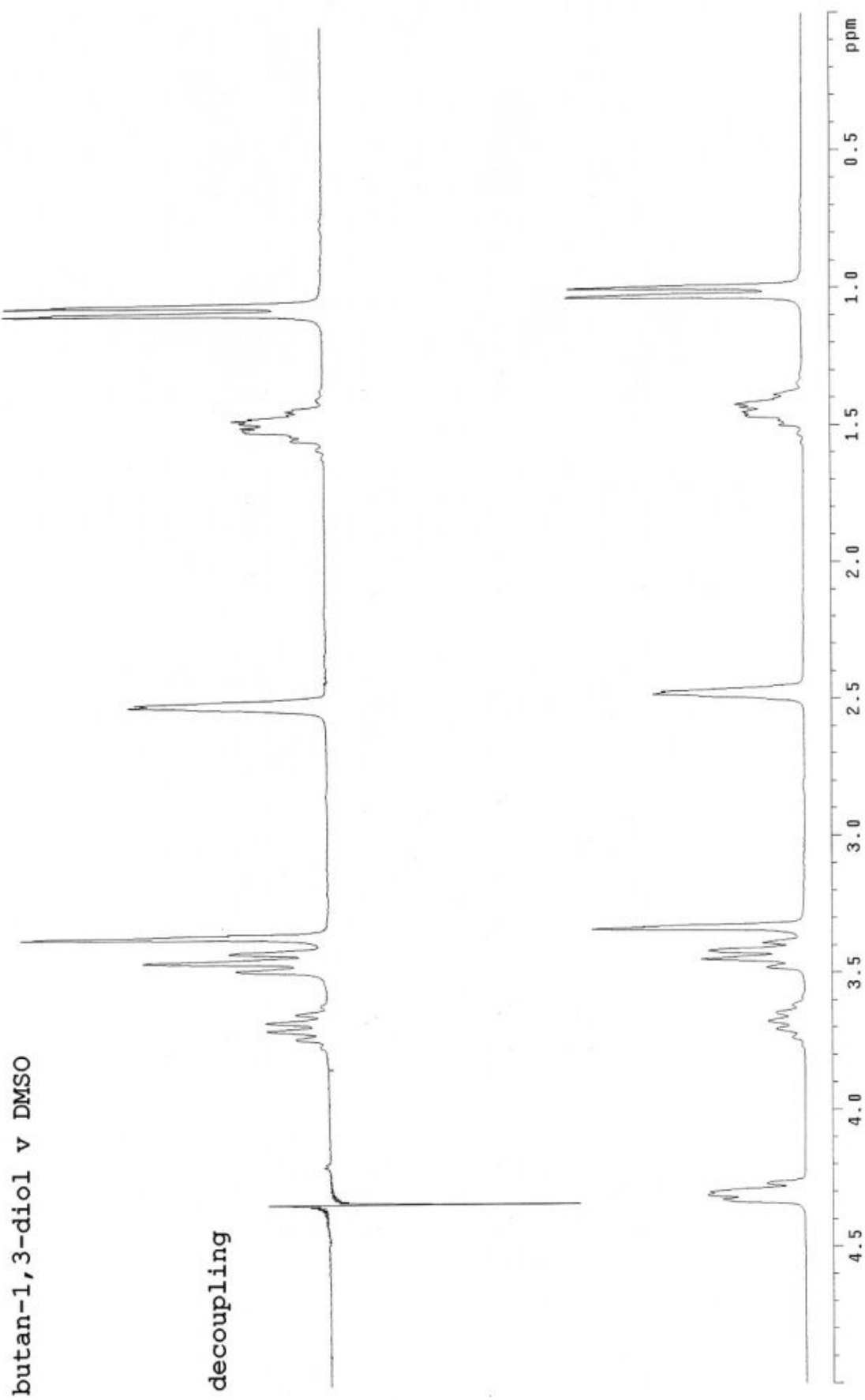
2-methylbutanol v DMSO



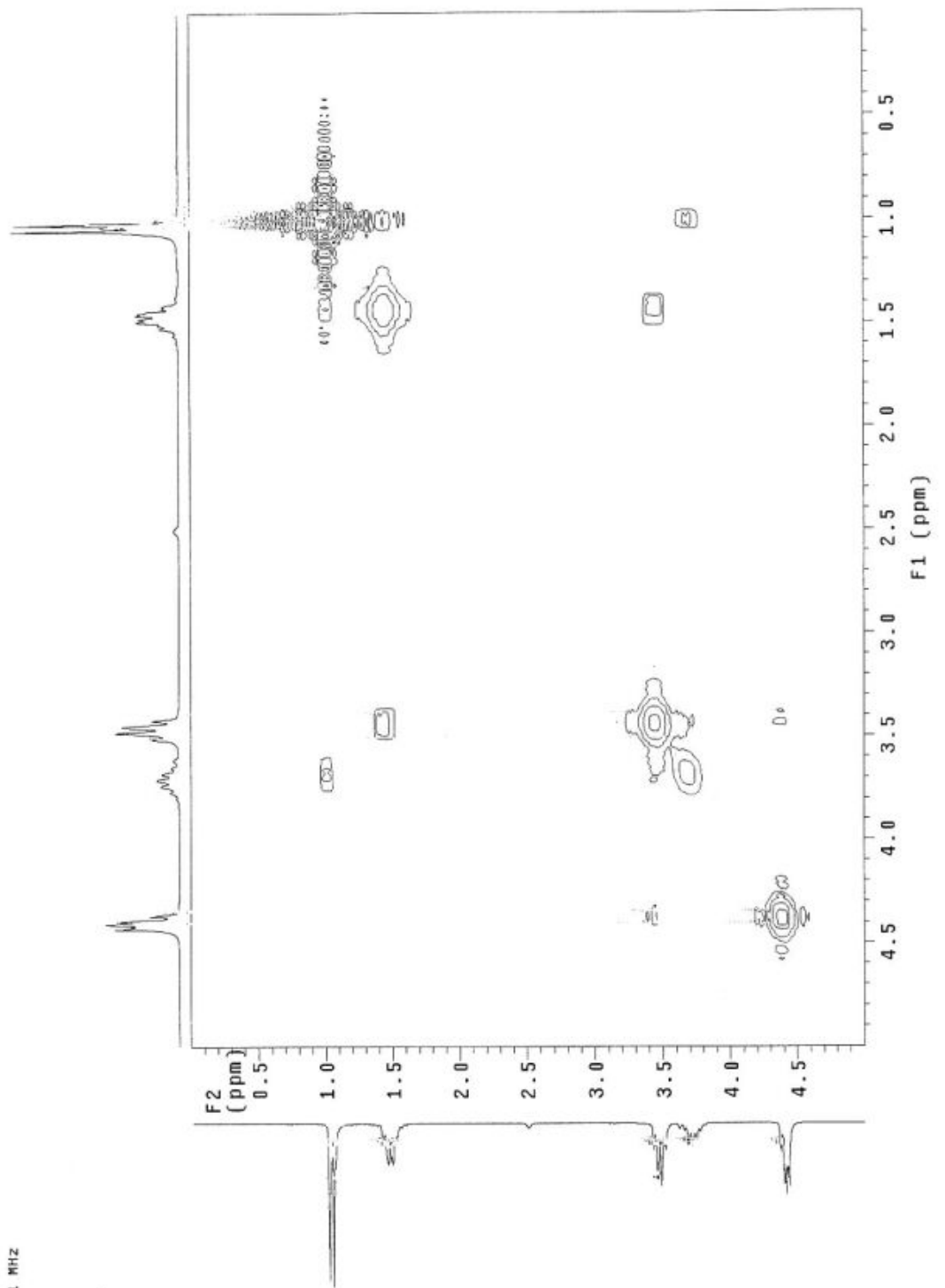
2-methylbutanol v DMSO
po deuteraci



butan-1,3-diol



Pulse Sequence: relayh
 Solvent: dms0
 Ambient temperature
 GEMINI-200 "sun053c"
 PULSE_SEQUENCE: relayh
 Relax_delay 1.000 sec
 COSY 90-90
 Acq. time 0.126 sec
 Width 998.9 Hz
 2D width 998.9 Hz
 8 repetitions
 41 increments
 OBSERVE HI, 199.9760221 MHz
 DATA PROCESSING
 Line broadening 0.2 Hz
 F1 DATA PROCESSING
 Line broadening 0.3 Hz
 FT size 1024 x 1024
 Total time 5 min, 59 sec



butan-1,2,4-triol

butan-1,2,4-triol v DMSO

po deuteraci

