

# Исследование протонирования гемииндигоидов методами ЯМР- спектроскопии

Курсовая работа  
ученицы 10 "Л"  
Лаптевой А.Р.  
Научный  
руководитель:  
Старший  
преподаватель СУНЦ  
МГУ,  
к.х.н. А.С. Сигеев

Москва 2019

X = 4-OMe;

4-Me;

4-CF<sub>3</sub>;

3-OMe;

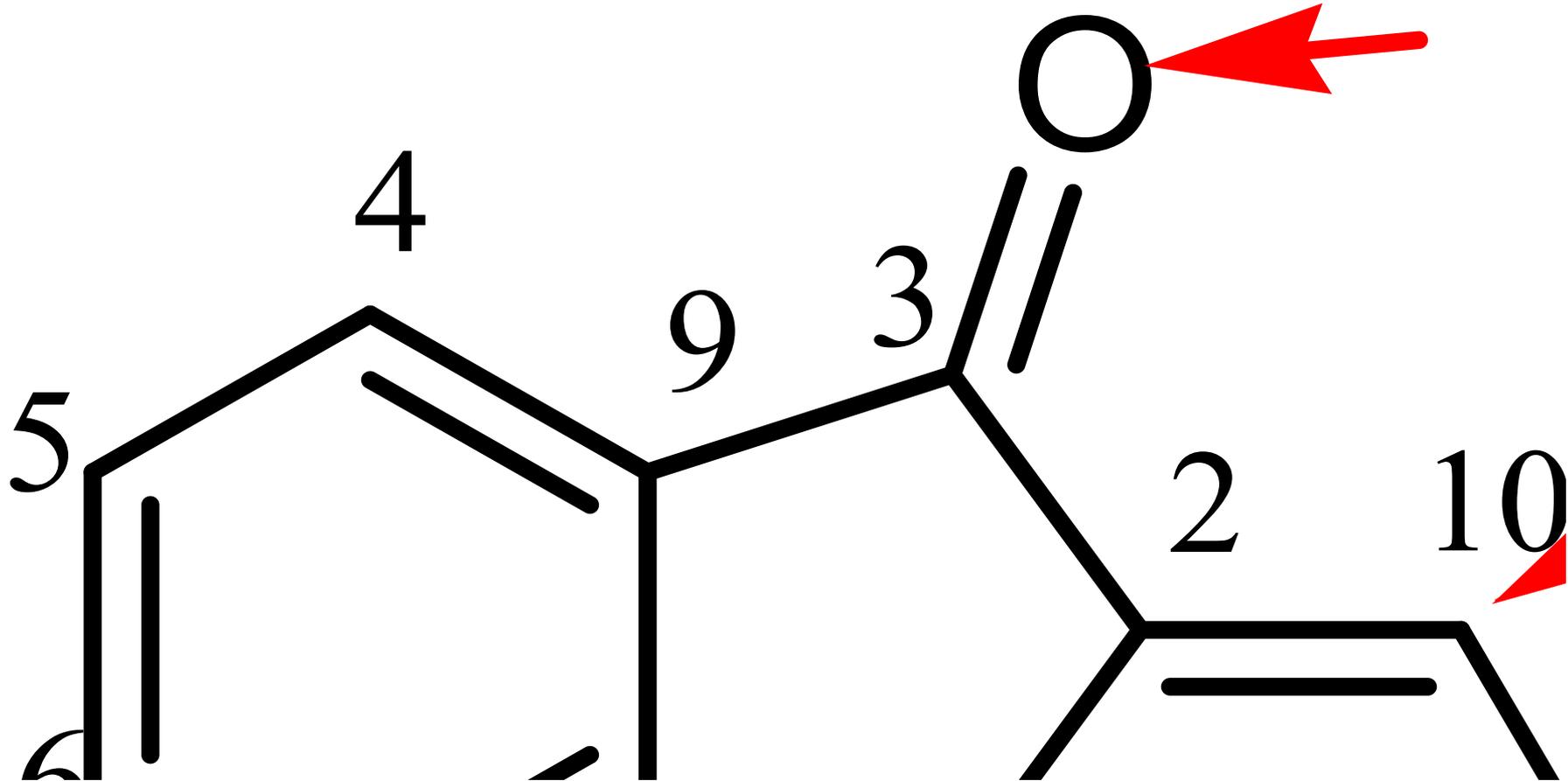
4-Cl;

2,4-Cl;

4-N(Me)<sub>2</sub>;

3-NO<sub>2</sub>

Растворители: DMSO-d<sub>6</sub>; TFA; TfOH



# Сдвиги $^{13}\text{C}$ в TFA

№	Solvent	C3	C10
1	DMSO-d <sub>6</sub>	186.0	110.5
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	174.6	140.1
	Δ	-11.4	29.6
2	DMSO-d <sub>6</sub>	186.2	110.1
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	177.1	139.4
	Δ	-9.1	29.3
6	DMSO-d <sub>6</sub>	186.9	108.7
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	177.8	132.3
	Δ	-9.1	23,6
3	DMSO-d <sub>6</sub>	186.5	107.1
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	185.2	128.5
	Δ	-1.3	21.4
4	DMSO-d <sub>6</sub>	187.0	107.2
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	185.1	120.8
	Δ	-1.9	13.6
5	DMSO-d <sub>6</sub>	185.7	113.2
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	186.0	118.8
	Δ	0.3	5.7

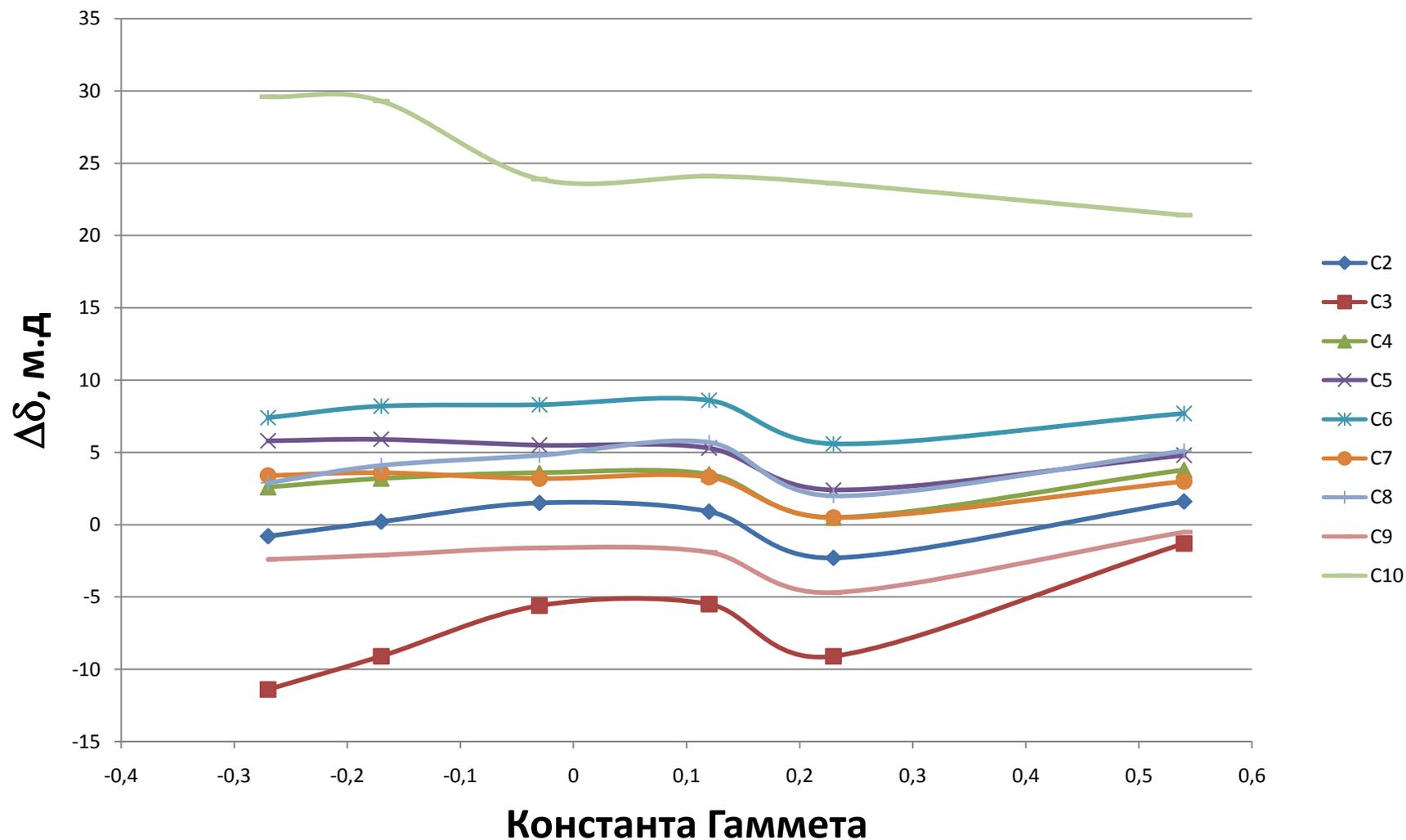
- Сдвиг C3 смещается в сильное поле или почти не изменяется
- Изменение сдвига C10 для донорных заместителей  $\approx 30$  м.д., для акцепторных заместителей  $\approx 20$  м.д. и меньше

# Сдвиги $^1\text{H}$ в TFA

	Solvent	H4	H5	H6	H7	H10
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.57	6.90	7.51	7.14	6.64
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	7.72	6.96	7.54	7.13	7.92
	Δ	0.15	0.6	0.3	-0.1	1.28
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.60	6.95	7.55	7.14	6.65
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	7.54	6.80	7.44	6.91	7.39
	Δ	-0.6	-0.15	-0.11	-0.23	0.74
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.58	6.91	7.52	7.14	6.62
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	7.68	6.91	7.52	7.08	7.83
	Δ	0.1	0	0	-0.6	1.21
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.59	6.92	7.52	7.15	6.62
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	7.54	6.77	7.42	6.97	7.48
	Δ	-0.05	-0.15	-0.1	-0.18	-0.86
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.59	6.94	7.56	7.14	6.62
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	7.70	6.92	7.56	7.06	7.71
	Δ	0.11	-0.02	0	-0.8	1.09
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.51	6.84	7.44	7.10	6.61
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	7.68	6.92	7.53	7.01	7.29
	Δ	0.17	0.08	0.09	-0.09	0.68
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.55	6.91	7.50	7.11	6.67
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	7.61	6.86	7.48	6.98	7.31
	Δ	0.06	-0.05	-0.02	-0.13	0.64

- Для донорных заместителей наиболее сильное изменение сдвига происходит у атома H10.
- Для акцепторных групп такого сильного смещения нет, и сдвиги меняются практически равномерно для всех атомов водорода.

# Зависимость изменения химического сдвига в спектрах $^{13}\text{C}$ про протонировании от константы Гаммета для избранных атомов углерода



## Сдвиги $^{13}\text{C}$ в ТФА и ТфОН

№	Solvent	C3	C10
1	DMSO-d <sub>6</sub>	186.0	110.5
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	174.6	140.1
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	181.2	150.9
2	DMSO-d <sub>6</sub>	186.5	107.1
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	185.2	128.5
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	175.3	137.8
3	DMSO-d <sub>6</sub>	186.2	110.1
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	177.1	139.4
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	182.8	150.6
4	DMSO-d <sub>6</sub>	185.7	113.2
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	186.0	118.8
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	174,8	133,9

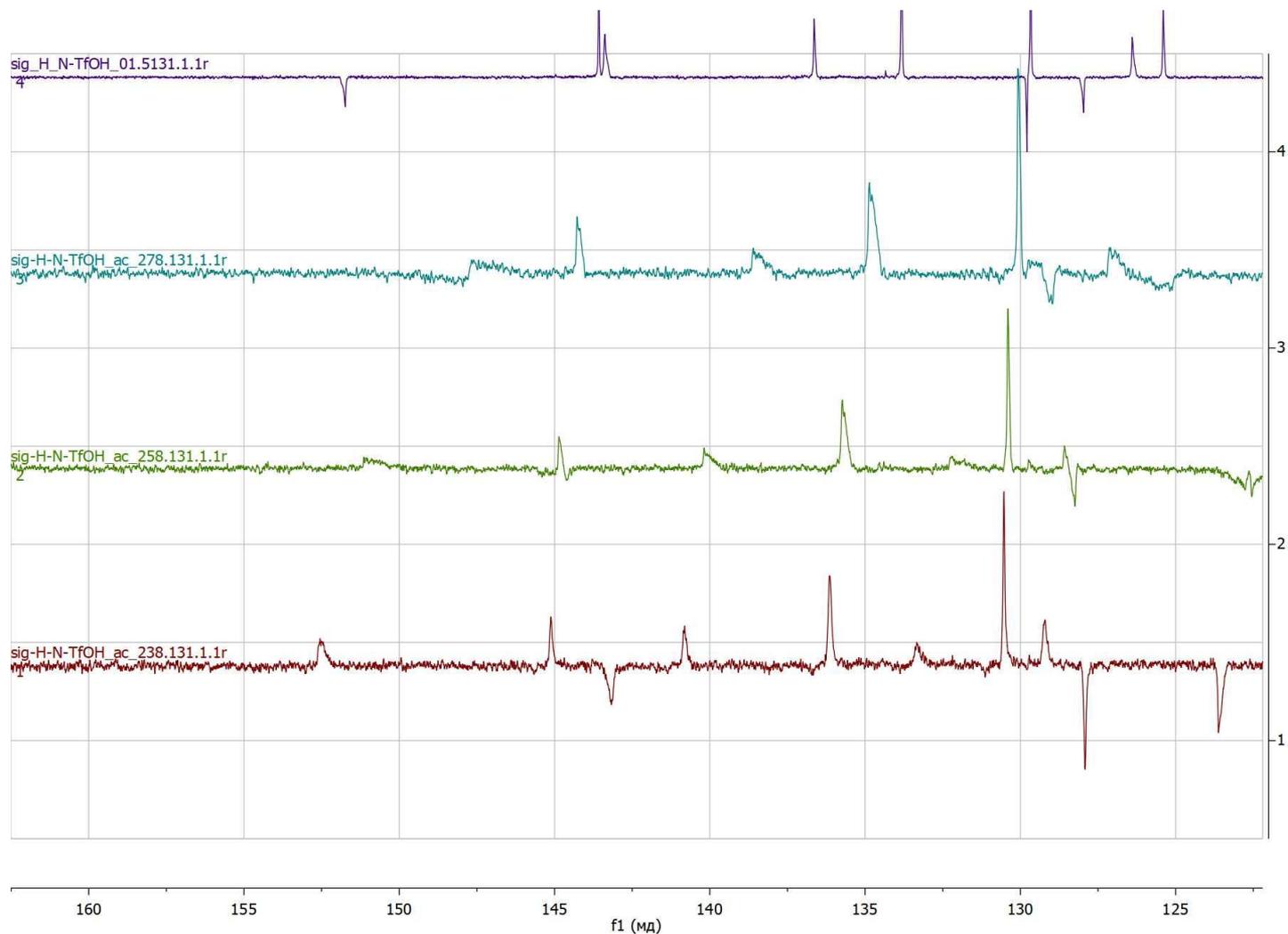
- Для акцепторных групп происходит сдвиг сигнала в сильное поле
- Для донорных групп сдвиг сигнала в сильное поле существенно меньше, чем в более слабой трифторуксусной кислоте

# Сдвиги $^1\text{H}$ в TFA и TfOH

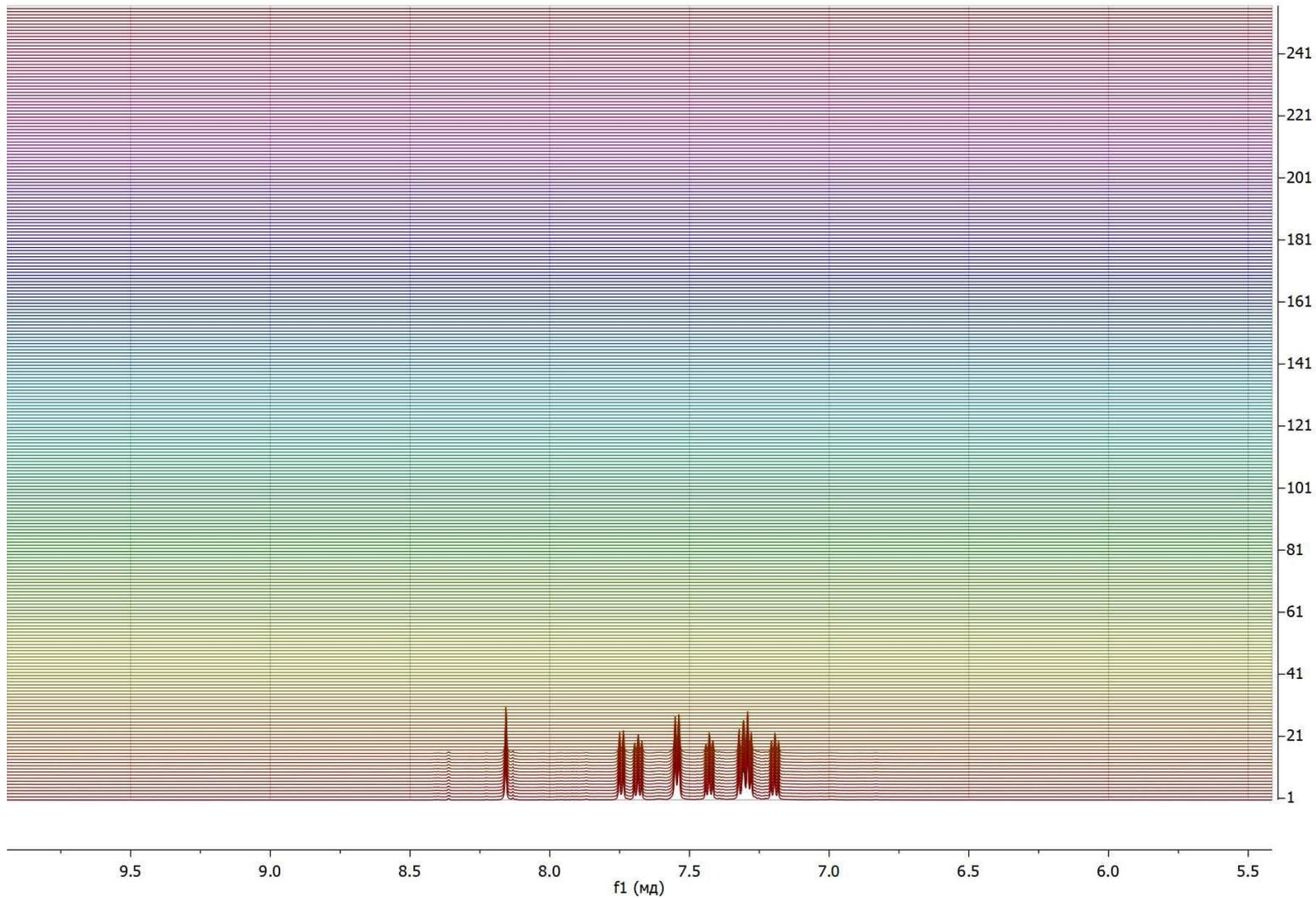
	Solvent	H4	H5	H6	H7	H10
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.57	6.90	7.51	7.14	6.64
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	8.24	7.92	8.14	7.97	8.64
	Δ	0.67	1.02	0.63	0.83	2
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.60	6.95	7.55	7.14	6.65
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	7.94	7.29	7.94	7.43	8.30
	Δ	0.34	0.34	0.39	0.29	1.65
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.58	6.91	7.52	7.14	6.62
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	7.97	7.51	7.88	7.60	8.39
	Δ	0.39	0.6	0.36	0.46	1.77
	DMSO-d <sub>6</sub>	7,59	6,94	7,56	7,14	6,62
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	7,64	7,06	7,61	7,18	8,00
	Δ	0.05	0.12	0.05	0.04	1.38
	DMSO-d <sub>6</sub>	7,51	6,84	7,44	7,10	6,61
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	7,48	6,83	7,51	6,95	7,83
	Δ	-0.03	-0.01	0.07	-0.15	1.22
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.55	6.91	7.50	7.11	6.67
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	7.50	6.82	7.50	6.96	7.85
	Δ	-0.05	-0.09	0	-0.15	1.18

Для акцепторных заместителей при протонировании в TfOH основной сдвиг претерпевает только сигнал H10, остальные остаются практически неизменными

# Спектры $^{13}\text{C}$ ЯМР незамещенного индогенида (снизу вверх 238, 258, 278, 298 К)



# DOSY-спектр для незамещенного индогенида при 278 К

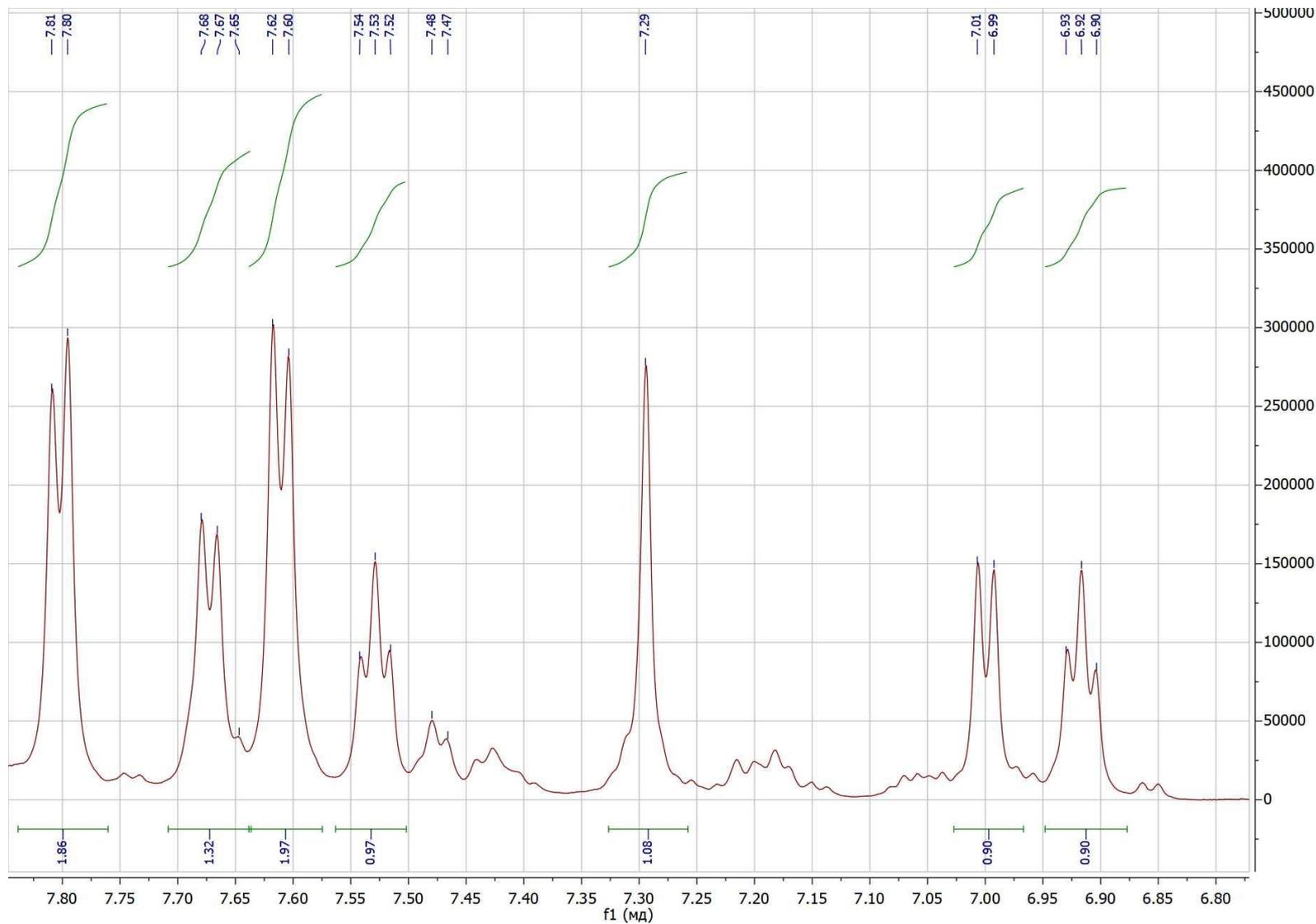


# Выводы

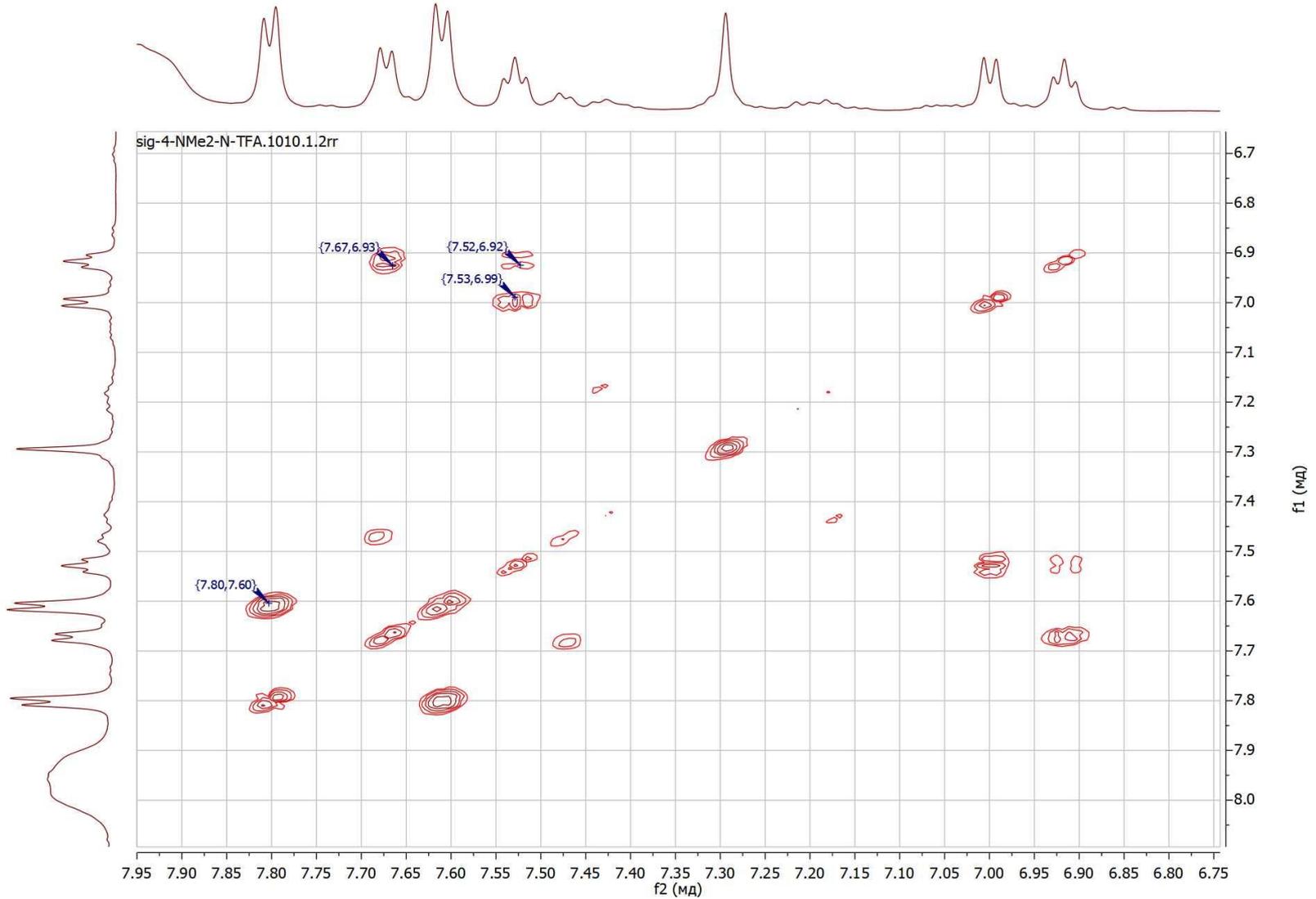
1. В трифторуксусной кислоте для донорных заместителей протонирование протекает по карбонильной группе с локализацией заряда в положении 10. Для акцепторных заместителей более выгодно протонирование по NH-фрагменту.
2. В более сильной трифторметансульфоновой кислоте для акцепторных заместителей происходит протонирование по карбонильной группе, но заряд локализуется на атоме азота.
3. Для донорных заместителей в трифторметансульфоновой кислоте структура протонированной формы требует дальнейших исследований, но вероятно в этом случае происходит протонирование по атому азота, что может говорить в пользу двойного протонирования.

Спасибо за внимание!

# спектр $^1\text{H}$ для индогенида с заместителем $\text{N}(\text{Me})_2$ в ТФА



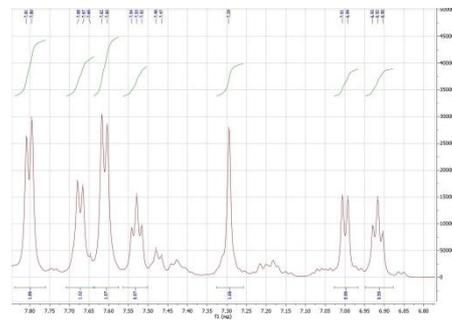
# COZY-спектр



# Процессы при C-протонировании

# Фотопереклечение гемитиоиндиго

DMSO-d<sub>6</sub>





<http://sintez-lab.ru/upload/iblock/ca1/ca1c0fd82ae4665c98ad1a6a25898a5e.jpg>