

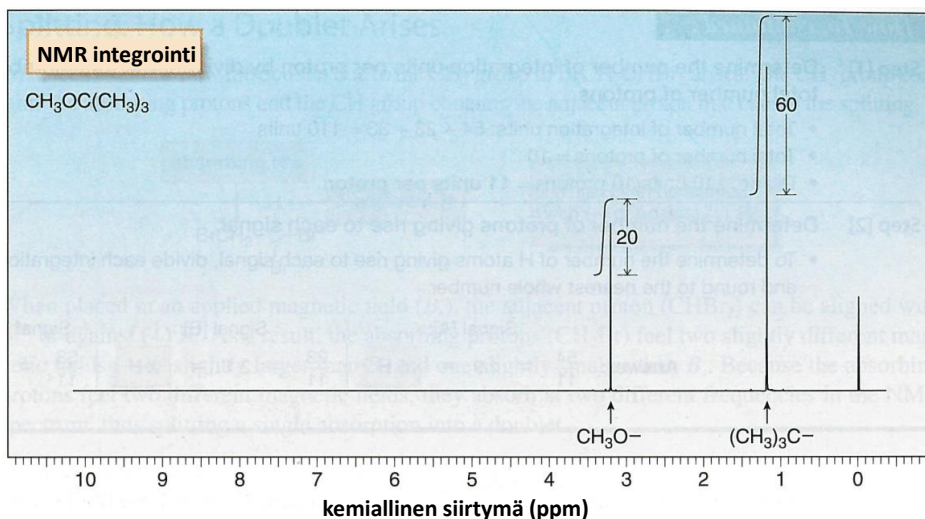
2.3 ^1H NMR: Signaalien voimakkuus

^1H NMR signaalien suhteellinen voimakkuus antaa myös tietoa tarkasteltavan yhdisteen rakenteesta?

NMR signaalin alle jäävä alue on suoraan suhteessa absorboivien protonien lukumäärään.

Esimerkiksi yhdisteen $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ^1H NMR spektrissä CH_3O -ryhmästä johtuvan signaalin (**downfield**) pinta-alan suhde $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -ryhmästä johtuvan signaalin (**upfield**) pinta-alaan on 1:3. NMR-spektrometri automaattisesti määrittää integroimalla piikeistä tulevien alueiden pinta-alat ja tulostaa spektritulos- teeseen integraalimerkit. Merkin korkeus on suhteessa signaalista saatavaan pinta-alaan, joka taas on suhteessa absorboivien protonien lukumäärään.

Integraalit voidaan manuaalisesti mitata, mutta nykyaikaiset NMR-spektrometrit automaattisesti laskevat ja tulostavat jokaisen integraalin arvon mieli- valtaisissa yksiköissä. Jos kahden integraalin korkeudet ovat 20 ja 60 yksikköä, niin absorboivien protonien suhde on 20:60 tai 1:3 tai 2:6 tai 3:9 jne. Eli integraalit eivät kerro mitään muuta kuin suhteen, ei absoluuttista protonien lukumäärää! Integraalisuhteet ovat arvioita, joten tyypillisesti ne pyöristetään lähimpään kokonaislukuun.

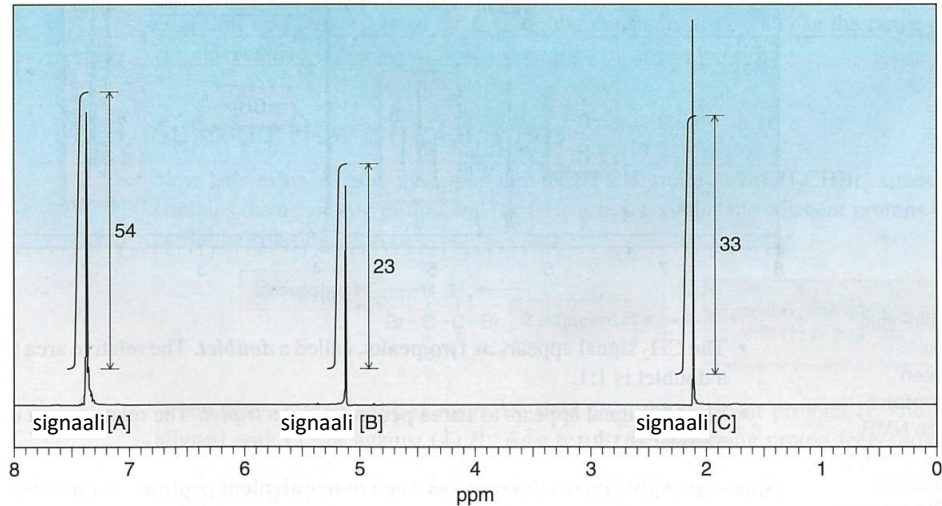


Tehtävä Minkä yhdisteen/-iden ^1H NMR – spektrissä on kaksi signaalia 2:3 suhteessa?

- | | |
|--|---|
| a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ | b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ | d) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ |

Kun yhdisteen molekyylikaava tiedetään ja ^1H NMR –spektristä integraalien arvot, niin tietyn signaalin antavien protonien todellinen lukumäärä saadaan selville.

Tehtävä Yhdisteestä $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ on saatu alla näkyvä ^1H NMR –spektri. Määritä jokaiseen signaaliin kuuluvien protonien lukumäärä.



Ratkaisu Vaihe 1: Määritä lukuarvo kuinka monta integrointiyksikköä on yhtä protonia kohden jakamalla koko integrointiyksikköjen lukumäärä koko protonien lukumäärällä:

$$\text{Integrointiyksikköjä } 54 + 23 + 33 = 110 \text{ yksikköä}$$

Protoneja yhteensä 10 kpl

$$\rightarrow \text{suhte } 110/10 = 11 \text{ yksikköä/protoni}$$

Vaihe 2: Määritä jokaisen signaalin protonimäärä jakamalla signaalin integrointi-arvo vaiheen 1 lukuarvolla. Pyöristä lähimpään kokonaislukuun. Siis

Signaali [A]	Signaali [B]	Signaali [C]
$\frac{54}{11} = 4,9 \approx 5 \text{ H,}$	$\frac{23}{11} = 2,1 \approx 2 \text{ H,}$	$\frac{33}{11} = 3 \text{ H}$

Tehtävä Yhdiste $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ antaa kolme NMR signaalia seuraavilla integrointi-arvoilla: signaali [A] 14 yksikköä, signaali [B] 12 yksikköä ja signaali [C] 44 yksikköä. Määritä jokaiseen signaaliin kuuluvien protonien lukumäärä.

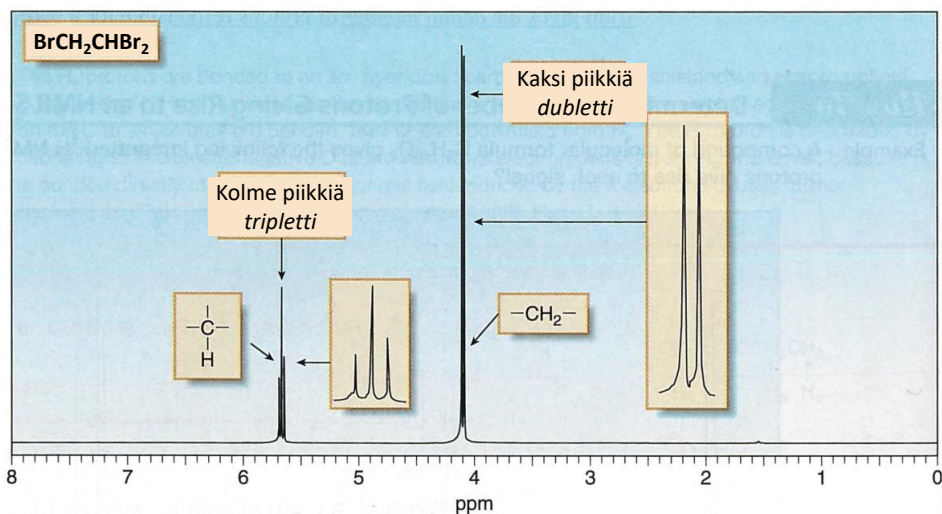
Ratkaisu ...

2.4 ^1H NMR: Spin-spin kytkentä

Tähän astiset ^1H NMR spektrit ovat rajoittuneet tapauksiin, joissa esiintyy vain yksittäisiä absorptiopeikkoja, ns. *singlettejä*. Sen sijaan yhdisteen $\text{BrCH}_2\text{CHBr}_2$ ^1H NMR spektrissä kahdesta erilaisesta protonista tulevat kaksi signaalipeikkiä jakaantuvat kumpikin useampaan osaan. Tällaista, *spin-spin kytkennän* seurauksena syntyvää, *jakaantumiskuviota* voidaan hyödyntää määrittäessä absorboivan protonin lähellä olevaan hiiliatomiin kiinnittyneiden protonien lukumäärää. (Lue edellinen lause huolella!)

Spin-spin kytkentä tapahtuu vain joko saman hiilen tai viereisen hiilen erilaisten protonien välillä. Spin-spin kytkennän ymmärtämiseksi tulee osata erottaa absorboivat protonit (jotka siis antavat NMR signaalin) niiden viereisistä protoneista (jotka siis aiheuttavat signaalin jakaantumisen). → Viereisten protonien lukumäärä määrää havaitun jakaantumiskuvion.

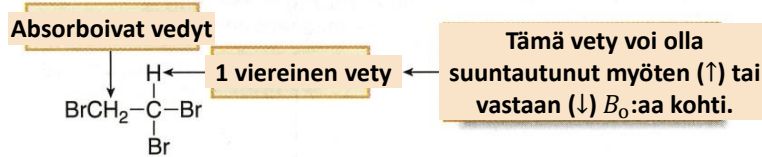
Spin-spin kytkennän havainnollistamiseksi tarkastellaan erilaisia protoneja, jotka ovat sidoksissa viereisiin hiiliin (yleisempi tilanne). Spin-spin kytkentä syntyy koska protonit ovat pieniä magneetteja, jotka suuntautuvat joko myöten tai vasten ulkoista magneettikenttää. Tämä suuntautuneisuus vaikuttaa magneettikenttään, jonka lähellä olevat protonit kokevat.



- Yhdisteen CH_2 –signaali havaitaan kahtena piikkinä, ns. *dublettina*. Piikkien alle jäävien alueiden suhteet ovat 1:1.
- Yhdisteen CH –signaali havaitaan kolmena piikkinä, ns. *triplettinä*. Piikkien alle jäävien alueiden suhteet ovat 1:2:1.

2.4A Jakaantuminen: Kuinka dubletti syntyy

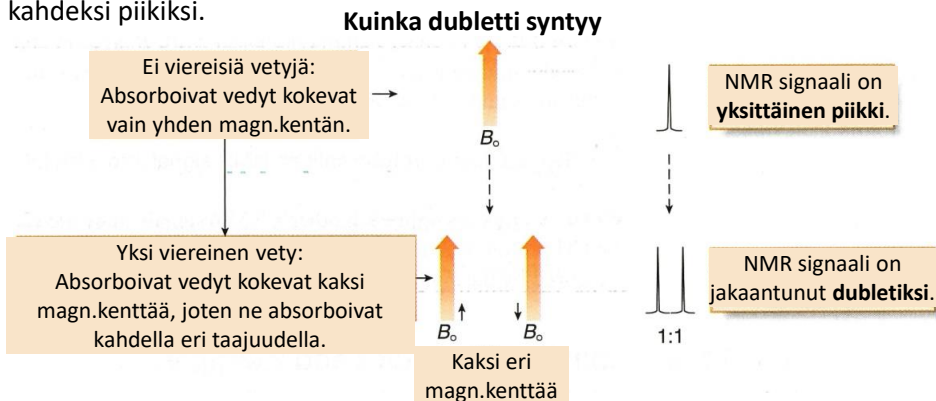
Tarkastellaan edellisen dian kuvaa hyödyntäen kuinka CH_2 -ryhmän dubletti yhdisteessä $\text{BrCH}_2\text{CHBr}_2$ syntyy. CH_2 -ryhmässä on absorboivia protoneja ja CH -ryhmä sisältää viereisiä protoneja, jotka aiheuttavat jakaantumisen.



Ulkoisessa magneettikentässä B_0 viereinen vety (CHBr_2) voi olla suuntautunut joko myöten (↑) tai vastaan (↓) magneettikenttää B_0 kohden. Tämän seurauksena absorboivat vedyt (CH_2Br) kokevat kaksi vähän erilaista magneettikenttää, yksi hieman voimakkaampi kuin B_0 ja toinen hieman heikompi B_0 . Koska absorboivat vedyt kokevat kaksi voimakkuudeltaan erilaista magneettikenttää, niin ne absorboivat kahdella eri taajuudella NMR spektrissä aiheuttaen yhden absorptiopiikin jakaantumisen dubletiksi.

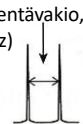
Dubletin kaksi piikkiä ovat alaltaan suunnilleen yhtäsuuria. Molempien piikkien pinta-ala – siis koko NMR signaali – johtuu yhdisteen $\text{BrCH}_2\text{CHBr}_2$ CH_2 -ryhmän molemmista vedystä.

Huomioi ero **NMR signaalin** ja **NMR piikin** välillä: NMR signaalilla tarkoitetaan tietynkaltaisen vedyn koko absorptiota. NMR piikit sisältyvät NMR signaaliin (ovat sen osia). Dubletti rakentuu siis yhdestä NMR signaalista, joka jakaantuu kahdeksi piikiksi.



Yksi viereinen vety aiheuttaa NMR signaaliin jakaantumisen dubletiksi.

Dubletissa kahden piikin välistä taajuuseroa (hertseinä Hz) kutsutaan **kytkentävakioksi**, merkitään J . Ne kuuluvat tavallisesti välille 0-18 Hz, eivätkä ne riipu käytetyn ulkoisen magneettikentän B_0 voimakkuudesta.



2.4B Jakaantuminen: Kuinka tripletti syntyy

Tarkastellaan sitten kuinka CH –ryhmän tripletti syntyy (yhdiste $\text{BrCH}_2\text{CHBr}_2$ on sama). CH –ryhmä sisältää absorboivan protonin ja CH_2 –ryhmä sisältää viereisiä protoneja (H_a ja H_b), jotka aiheuttavat jakaantumisen.



Ulkoisessa magneettikentässä B_0 viereiset vedyt H_a ja H_b voivat olla suuntautuneina joko myöten (\uparrow) tai vastaan (\downarrow) magneettikenttää B_0 kohden. Tämän seurauksena absorboiva vety (CH) kokee kolme vähän erilaista magneettikenttää. Yhden hieman voimakkaampana kuin B_0 , yhden hieman heikompana kuin B_0 ja yhden B_0 :n suuruisena. Koska absorboiva vety kokee kolme voimakkuudeltaan erilaista magneettikenttää, niin se absorboi kolmella eri taajuudella NMR spektrissä aiheuttaen yhden absorptiopiikin jakaantumisen tripletiksi. Edelleen, koska kaksi protonia voi suuntautua kahdella eri tavalla myöten ja vastaan B_0 kohden – eli $\uparrow_a\downarrow_b$ ja $\downarrow_a\uparrow_b$ – niin tripletin keskimäinen piikki on voimakkuudeltaan kaksinkertainen reunapiikkeihin verrattuna. Alojen suhteet ovat näin ollen 1:2:1.

Kaksi viereistä vetyä aiheuttavat NMR signaalin jakaantumisen tripletiksi.

Kun kaksi vetyä jakavat toistensa NMR signaalin niiden sanotaan olevan *kytkettyinä*. Yhdisteessä $\text{BrCH}_2\text{CHBr}_2$ CH protoni on kytkettynä CH_2 protoneihin. Jakaantuneessa NMR signaalissa piikkien välinen etäisyys, joka on mitattu kytkentävakion J arvolla, on kytketyillä protoneilla yhtäsuuri.

2.4C Jakaantuminen: Säännöt ja esimerkkejä

Seuraavat kolme yleistä sääntöä kuvaavat jakaantumiskuvion, joita yleisesti näkee orgaanisen yhdisteen ^1H NMR spektrissä.

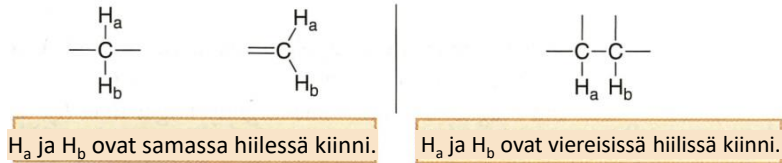
Sääntö 1: Samanlaiset protonit eivät jaa toistensa signaalia.

Sääntö 2: n kappaletta erilaista protonia jakavat lähellä olevan protonin signaalin yhteensä $n + 1$ piikkiin.

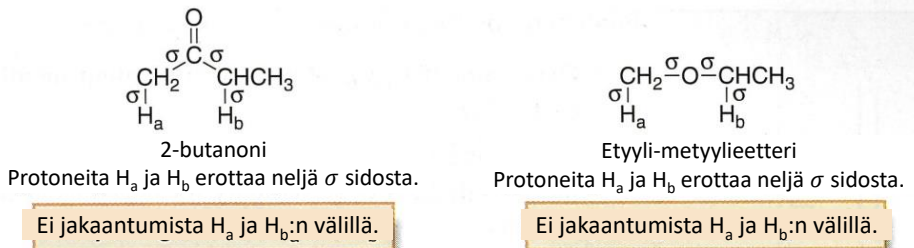
- Esim. yhdisteessä $\text{BrCH}_2\text{CHBr}_2$ yksi viereinen CH protoni jakaa NMR signaalin kahteen piikkiin (dubletti) ja kaksi viereistä CH_2 protonia jakaa NMR signaalin kolmeen piikkiin (tripletti). Alla olevassa taulukossa on annettu nimet 2-7 piikkiin jakaantuneelle NMR signaalille. Yli 7 piikkiä sisältävä NMR signaali on nimeltään multipletti.
- Jakaantuneen NMR signaalin sisäpiikit ovat aina voimakkaampia ja jakokuviossa piikkien alle jäävät pinta-alat pienenevät keskeltä reunoja kohti.

Sääntö 3: Jakaantuminen havaitaan saman hiilen tai viereisen hiilen eri protoneilla.











Jos H_a ja H_b eivät ole samanlaisia, jakaantuminen havaitaan kun:



Protonien, joiden välissä on yli kolme σ sidosta, välillä ei yleisesti havaita jakaantumista. Vaikka 2-butanonissa ja etyyli-metyylieetterissä H_a ja H_b eivät ole samanlaisia, niin ne ovat liian kaukana toisistaan jakaakseen toistensa NMR signaalin. Protoneita H_a ja H_b erottaa neljä σ sidosta.



NMR signaalin jakaantuminen paljastaa lähellä olevien erilaisten vetyjen lukumäärän. Jakaantuminen ei kerro mitään itse absorboivasta protonista!

Table 14.4 ^1H NMR signaalissa havaitut yleisimmät jakokuviot		
Esimerkki	Kuvio	Tulkinta (H_a ja H_b eivät ole samanlaisia.)
[1] 		<ul style="list-style-type: none"> • H_a: yksi viereinen H_b protoni ----> kaksi piikkiä ----> dubletti • H_b: yksi viereinen H_a protoni ----> kaksi piikkiä ----> dubletti
[2] 		<ul style="list-style-type: none"> • H_a: kaksi viereistä H_b protonia ----> kolme piikkiä ----> tripletti • H_b: yksi viereinen H_a protoni ----> kaksi piikkiä ----> dubletti
[3] 		<ul style="list-style-type: none"> • H_a: kaksi viereistä H_b protonia ----> kolme piikkiä ----> tripletti • H_b: kaksi viereistä H_a protonia ----> kolme piikkiä ----> tripletti
[4] 		<ul style="list-style-type: none"> • H_a: kolme viereistä H_b protonia ----> neljä piikkiä ----> kvartetti* • H_b: kaksi viereistä H_a protonia ----> kolme piikkiä ----> tripletti
[5] 		<ul style="list-style-type: none"> • H_a: kolme viereistä H_b protonia ----> neljä piikkiä ----> kvartetti* • H_b: yksi viereinen H_a protoni ----> kaksi piikkiä ----> dubletti

* Suhteellinen pinta-ala kvartetin piikeillä on 1:3:3:1

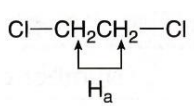
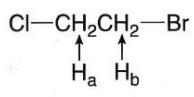
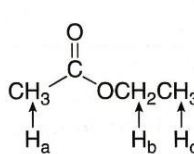
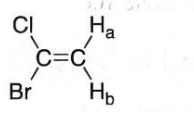
Table 14.3 NMR signaalin piikkimäärän mukaiset nimet

Piikkien lkm	Nimi	Piikkien lkm	Nimi
1	singletti	5	kvintetti
2	dubletti	6	seksetti
3	tripletti	7	septetti
4	kvartetti	> 7	multiplatti

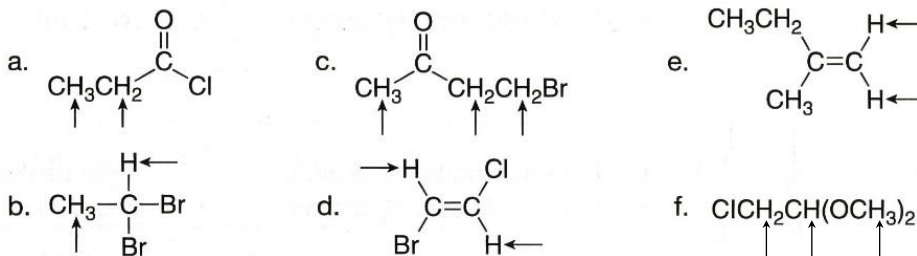
Jakokuvion ennustaminen on aina kaksivaiheinen prosessi:

- **Määritä aluksi ovatko kaksi protonia samanlaisia vai erilaisia.** Vain erilaiset protonit jakavat toistensa signaaleja.
- **Määritä sitten ovatko erilaiset protonit riittävän lähellä jakaakseen toistensa signaalit.** Jakaantuminen havaitaan vain samaan hiileen tai viereiseen hiileen sitoutuneiden erilaisten protonien kesken.

Seuraavat esimerkit annetuissa yhdisteissä havainnollistavat tätä kaksivaiheista menetelmää spin-spin kytkennästä.

- $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$

- Kaikki protonit ovat samanlaisia (H_a), joten jakaantumista ei havaita ja NMR signaalissa on yksi piikki (singletti).
- $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$

- NMR signaaleita on kaksi (triplettejä). Nyt H_a ja H_b ovat erilaisia ja sitoutuneena viereisiin hiiliin, joten ne jakavat toistensa NMR signaalit. H_a -signaali jakaantuu tripletiksi kahden H_b protonin seurauksena. Vastaavasti H_b -signaali jakaantuu tripletiksi (2 x H_a protonia).
- 
- NMR signaaleita on kolme (singletti, kvartetti ja tripletti). Protonilla H_a ei ole viereisiä erilaisia protoneita, joten sen piikki ei jakaannu, on singletti. H_b -signaali jakaantuu kvartetiksi kolmen H_c protonin seurauksena. Vastaavasti H_c -signaali jakaantuu tripletiksi (2 x H_b protonia).
- 
- NMR signaaleita on kaksi (triplettejä). Nyt H_a ja H_b ovat erilaisia protoneja sitoutuneena samaan hiileen, joten ne jakavat toistensa NMR signaalit. H_a -signaali jakaantuu dubletiksi yhden H_b protonin seurauksena. Vastaavasti H_b -signaali jakaantuu dubletiksi (1 x H_a protoni).

Tehtävä Kuinka moneen osaan merkityt protonit jakaantuvat?



Ratkaisu

a tripletti (vas.), kvartetti (oik.)

b kvartetti (ylh.), dubletti (alh.vas.)

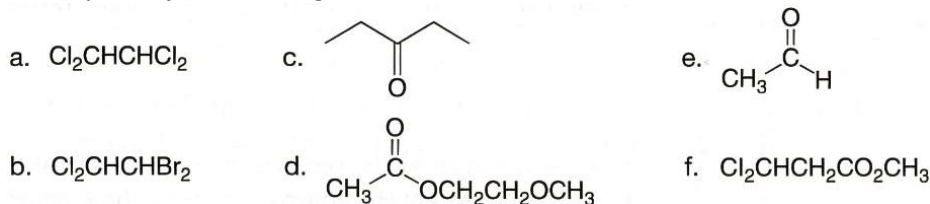
c singletti (vas.), tripletti (kesk.), tripletti (oik.)

d dubletti (ylh.vas.), dubletti (alh.oik.)

e dubletti (ylh.), dubletti (alas.) Huomaa, että protonit ovat erilaisia!

f 2 x dubletti (mol. vas.), 2 x dubletti (kesk.), singletit (oik.)

Tehtävä Kuinka monta ^1H NMR signaalia kussakin yhdisteessä on? Kuinka monta piikkiä jokaisessa signaalissa on?



Ratkaisu

a yksi NMR signaali: singletti

b kaksi NMR signaalia: dubletti, dubletti

c kaksi NMR signaalia: tripletti (reuna eli 1,5 -hiilistä), kvartetti (2, 4 -hiilistä)

d neljä NMR signaalia: singletti (vas.), tripletti (kesk.vas.), tripletti (kesk.oik.) ja singletti (oik.)

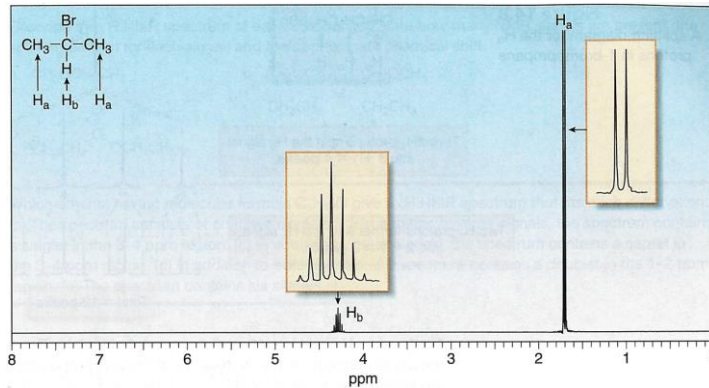
e kaksi NMR signaalia: dubletti (vas.), kvartetti (oik.)

f neljä NMR signaalia: dubletin dubletti (vas.), dubletin dubletti (kesk. molem.) ja singletti (oik.)

2.5 Haastavampia esimerkkejä kytkennästä

Tähän mennessä vastaan tulleet spin-spin kytkentäesimerkit ovat sisältäneet absorboivan protonin suhteen läheisiä protoneita vain yhdestä viereisestä hiilestä. Mitä tapahtuu, kun absorboivalla protonilla on erilaisia protoneita kahdessa viereisessä hiilessä? Tuloksena on kaksi mahdollista lopputulosta riippuen siitä ovatko erilaiset protonit viereisissä hiilissä keskenään samanlaisia vai erilaisia.

Esimerkiksi 2-bromipropaanilla on kaksi erilaista vetyä, H_a ja H_b , jotka tuottavat kaksi erilaista NMR signaalia.

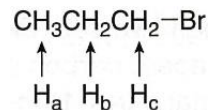


- H_a protoneilla on vain yksi erilainen protoni (H_b) viereisessä hiilessä, joten niiden signaali jakaantuu dubletiksi.
- H_b protonilla on kolme erilaista protonia (H_a) molemmilla puolilla viereisissä hiilissä. Koska nämä kuusi H_a protonia ovat keskenään samanlaisia, voidaan $n+1$ sääntöä käyttäen määrittää H_b protonin signaalin jakaantumaan septetiksi.

Tämä on erikoistapaus yleisestä säännöstä:

Aina kun kahden (tai kolmen) viereisen hiilen protonit ovat keskenään samanlaisia, käytä $n + 1$ -sääntöä määrittääksesi jakaantumiskuvion!

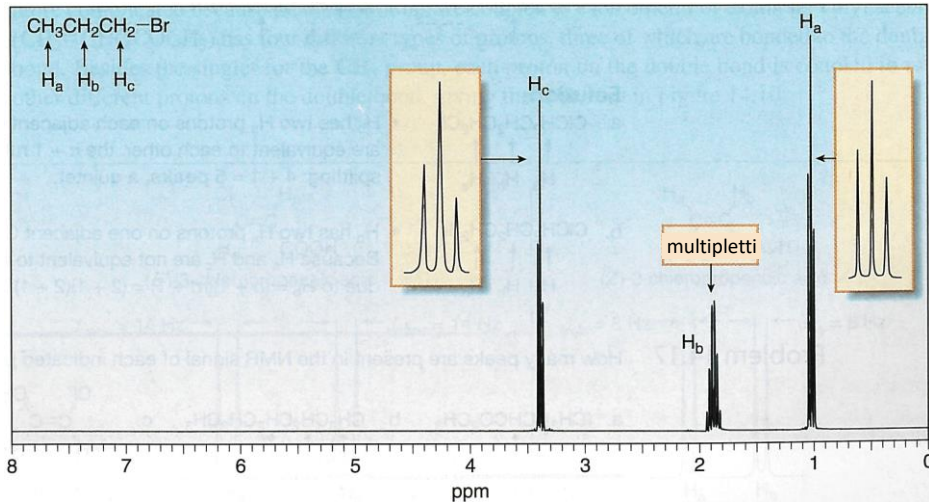
Sen sijaan 1-bromipropaanin $CH_3CH_2CH_2Br$ 1H NMR spektri havainnollistaa erilaista lopputulosta:



1-bromipropaanilla $CH_3CH_2CH_2Br$ on kolme erilaista protonia H_a , H_b ja H_c , joten sen spektrissä on kolme erilaista NMR signaalia (seur. dia).

→ H_a ja H_c -signaalit jakaantuu tripletiksi, koska niillä molemmilla on kaksi viereistä H_b protonia.

→ H_b protonilla on molemmissa viereisissä hiilissä protoneita, mutta koska H_a ja H_c protonit *eivät ole keskenään samanlaisia*, ei H_a ja H_c protonien yhteenlaskettua lukumäärää voida vain laskea yhteen ja käyttää $n+1$ sääntöä.



- H_a ja H_c ovat molemmat triplettejä.
- H_b jakaantuu 12 piikkiin ja se merkitään multiplettiinä. Koska osa piikeistä menee päällekkäin, niin näkyvissä on vähemmän piikkejä kuin 12 kpl.

H_b protonien jakaantumiskuvion määrittämiseksi tulee $n+1$ -säännön sijaan tarkastella molempien, H_a ja H_c , protonien vaikutusta erikseen. Kolme H_a protonia jakavat H_b signaalin neljään piikkiin ja kaksi H_c protonia jakavat jokaisen näistä neljästä piikeistä edelleen kolmeen piikkiin. Näin ollen H_b protoneista tuleva NMR signaali jakaantuu yhteensä $4 \times 3 = 12$ piikkiin.

Seuraavan dian kuva havainnollistaa tätä ilmiötä ja kuinka 12 piikkiä muodostuu. Jos NMR signaalin jakaantumiskuviossa on useita piikkejä, niin usein osa piikeistä menee (osuu) päällekkäin, niin kuin tilanne on H_b protoneilla 1-bromipropaanilla.

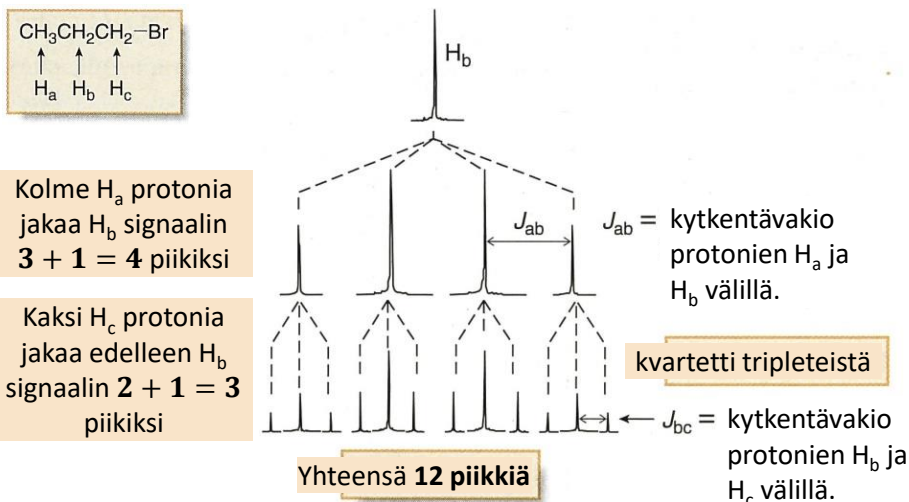
Aina kun kahden viereisen hiilen protonit ovat keskenään erilaisia (n protonia toisessa viereisessä hiilessä ja m protonia toisessa), NMR signaalin piikkien lukumäärän saa tulosta $(n + 1)(m + 1)$.

Esimerkkitehtävä Kuinka monta piik- a. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ b. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
kiä on merkityillä protoneilla?

Ratkaisu

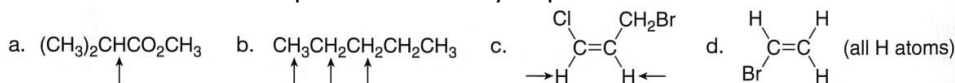
a. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ • H_b protoneilla on kaksi H_a protonia molemmissa viereisissä hiilissä. Koska kaikki H_a -t ovat keskenään samanlaisia, niin $n+1$ sääntö antaa $4+1=5$ piikkiä.

b. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ • H_b :illa on kaksi H_a :ia toisessa viereisessä C ja kaksi H_c :ia toisessa viereisessä C. Koska H_a ja H_c ovat keskenään erilaisia, niin piikkien lukumääräksi tulee $(2 + 1)(2 + 1) = 9$ kpl.

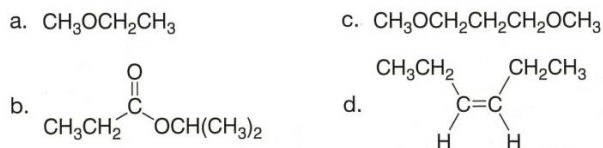


H_b signaali jakaantuu yhteensä 12 piikiksi, eli on kvartetti tripleteistä. Se kuinka monta piikkiä todella nähdään riippuu kytkentävakioiden J_{ab} ja J_{bc} suhteellisista suuruuksista. Kun $J_{ab} \gg J_{bc}$, kuten piirretty yllä olevassa kuviossa, niin kaikki 12 piikkiä voidaan nähdä. Piikit erottuvat toisistaan. Kun J_{ab} ja J_{bc} ovat suuruudeltaan samoja, piikit menevät päällekkäin ja havaitaan vähemmän.

Tehtävä Kuinka monta piikkiä on merkityillä protoneilla?



Tehtävä Kuvaile jokaisen yhdisteen ^1H NMR spektriä. Määritä NMR signaalien määrä, jakaantumiskuvio jokaiselle signaalille ja arvio kemialliselle siirtymälle.



Tehtävä Minkä eetterin/-en, molekyylikaava $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, ^1H NMR spektriä annettu kuvaus vastaa?

- Spektri käsittää vain kaksi singlettiä.
- Muiden signaalien lisäksi spektri sisältää singletin 3-4 ppm alueella.
- Muiden signaalien lisäksi spektri sisältää septetin 3-4 ppm alueella.
- Muiden signaalien lisäksi spektri sisältää dubletin 1-2 ppm alueella.
- Spektri sisältää kuusi signaalia.

2.6 Spin-spin kytkentä alkeeneilla (extra)

To be continued...

2.7 Muita havaintoja ^1H NMR:stä

2.7A OH protonit

- Normaaleissa tilanteissa OH protoni ei jaa viereisen hiilen protonien NMR signaalia.
- Myöskään viereisen hiilen protonit eivät jaa OH protonin NMR signaalia.

Esimerkiksi etanolilla $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ on kolme erilaista protonia, niinpä sen ^1H NMR spektrissä on kolme signaalia (kuva seur. dia).

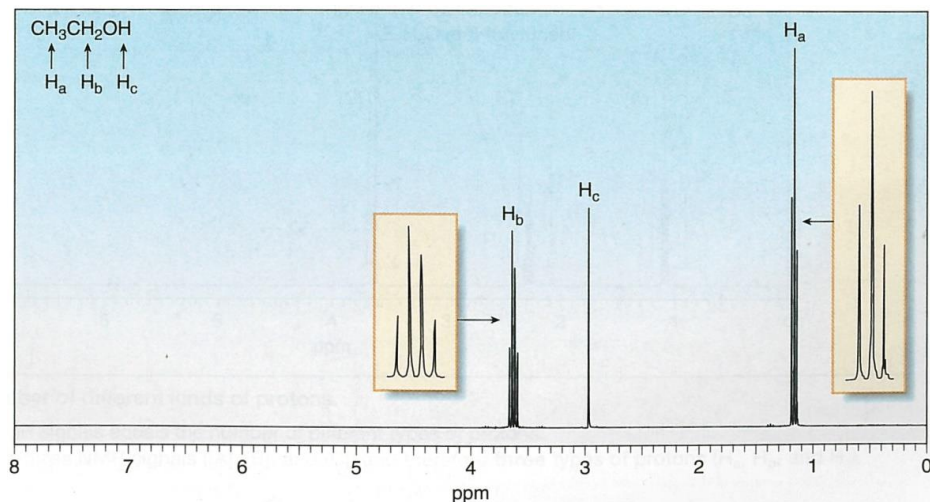
- Protonien H_a signaali jakaantuu kahdesta H_b protonista kolmeksi piikiksi, **tripletiksi**.
- Protonien H_b signaali jakaantuu kolmesta H_a protonista neljäksi piikiksi, **kvartetiksi**. Viereisen hiilen OH protoni *ei jaa* H_b signaalia edelleen.
- Protonin H_c signaali on singletti koska viereisen hiilen protonit eivät jaa OH protonin signaalia.

Miksi happeen liittyneen protonin signaali on singletti ^1H NMR spektrissä? Häviävänkin pienessä määrässä happoa tai emästä elektronegatiiviseen alkuaineeseen sitoutunut protoni vaihtaa nopeasti paikkaa molekyylistä toiseen. Siitä seuraa, että ikään kuin etanolin CH_2 ryhmän protonit eivät koskaan tuntisi OH protonin läsnäoloa, koska OH protonit liikkuvat nopeasti molek. toiseen.

Siksi etanolin spektrissä havaitaan OH protonista tuleva signaali singlettinä ilman jakaantumista. Tämä ilmiö havaitaan tavallisesti NH tai OH protoneilla.

Tehtävä Kuinka monta signaalia on yhdisteiden ^1H NR spektreissä? Millaisen jakaantumisen jokaisen signaalin kohdalla havaitaan?

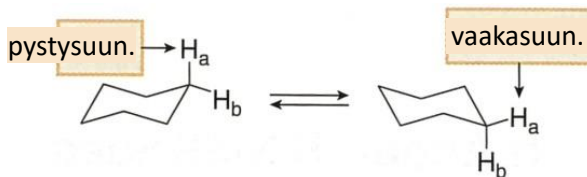
a) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



2.7B Sykloheksaanin konformaatiot

Kuinka sykloheksaanissa hiili-hiili sigmasidoksen pyöriminen ympäri ja toisaalta renkaan taittuminen vaikuttavat NMR spektriin? Koska nämä liikkeet tapahtuvat nopeasti huoneen lämpötilassa, niin NMR spektri tallentaa keskiarvoillisen tilanteen näiden erilaisten konformaatioiden kesken.

Niinpä, vaikka jokaisessa sykloheksaanissa on kahdenlaisia vetyjä – pysty- ja vaakasuuntautuneita – niin kaksi tuoli- ja vaaka-asentoa muuntuvat nopeasti toisikseen ja siksi NMR spektri näyttää yhden signaalin keskiarvoillisesta tilanteesta, jonka laite ”näkee”.

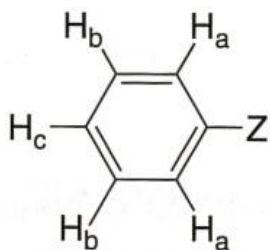


Pysty- ja vaakasuuntautuneet H:t nopeasti muuntuvat toisikseen. NMR näkee keskiarvoillisen tilanteen.

2.7C Bentseenirenkaan protonit

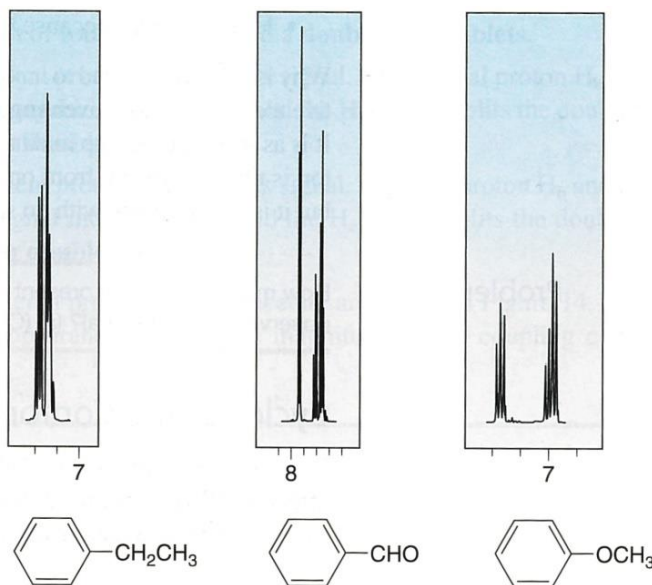
Bentseenillä on kuusi samanlaista, suojaamatonta (deshielded) protonia, jotka tuottavat yhden signaalin ^1H NMR spektrissä kohtaan 7,27 ppm. Bentseenin yksittäiskorvatuilla eli monosubstituoiduilla johdannaisilla – eli yhdisteillä, joissa bentseenirenkaan jokin vety H on korvattu jollakin Z:lla – on viisi suojaamatonta protonia, jotka eivät enää ole samanlaisia keskenään. Siksi bentseenin johdannaisten signaaleissa on suurta vaihtelevuutta. Liitännäisestä Z johtuen ^1H NMR spektrin alueella 6,5 – 8 ppm voi olla singlettejä tai multiplettejä, kuten seuraavan dian kuvasta voidaan havaita.

Tarkempi jakaantumiskuvion analyysi jätetään pois käsittelystä.



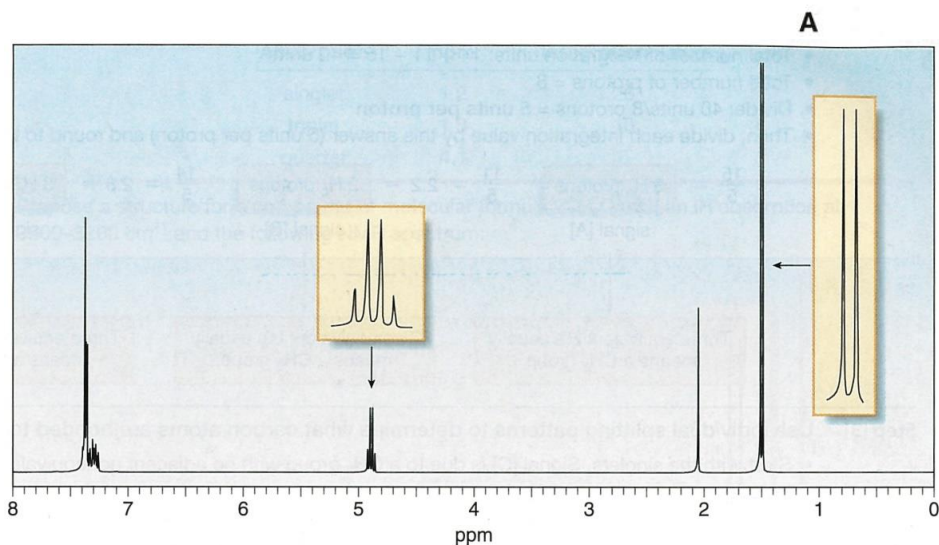
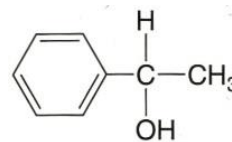
Monosubstituoiduilla bentseenirenkaalla on kolme erilaista H atomia: H_a, H_b ja H_c.

Bentseenirengas, jossa yksi liitännäinen Z.



Signaalien ilmentyminen ^1H NMR spektrin alueelle 6,5 – 8 ppm riippuu liitännäisen Z olemuksesta yhdisteessä $\text{C}_6\text{H}_5\text{Z}$.

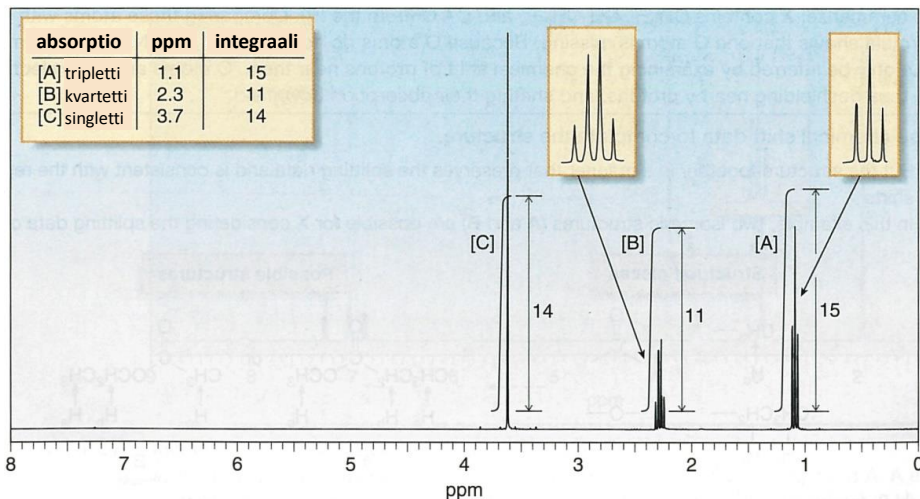
Tehtävä Mitkä protonit alkoholissa **A** aiheuttavat minkäkin signaalin alkoholin ^1H NMR spektrissä? Selitä jokaisen havaitun absorptiojakaantumiskuvio välillä 0 – 7 ppm



2.8 ^1H NMR:n käyttö tuntemattoman yhdisteen selvittämisessä

Heti, kun massaspektrin tiedoista saadaan yhdisteen molekyylikaava selville ja IR-spektrin kautta tiedetään funktionaaliset ryhmät, niin yhdisteen ^1H NMR spektriä voidaan käyttää määrittäessä yhdisteen rakenne. Tarkastellaan esimerkin avulla eräänlaista menetelmäpolkua yhdisteen X rakenteen selvittämiseksi, kun X:n molekyylikaava on $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ja yhdisteellä on karbonyylinen hiili $\text{C} = \text{O}$ (funktionaalisena ryhmänä).

Esimerkki Käyttäen yhdisteen ^1H NMR spektriä määritä rakenne tuntemattomalle yhdisteelle **X**, jonka molekyylikaava on $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ja yhdiste sisältää $\text{C}=\text{O}$ absorptioin yhdisteen IR-spektrissä.



Vaihe 1 Määritä erilaisten protonien lukumäärä.

- NMR signaalien lukumäärä vastaa erilaisten protonien lukumäärää.
- Tällä molekyylillä on kolme erilaista NMR signaalia ([A], [B] ja [C]) ja näin ollen kolme erilaista protonityyppiä (H_a , H_b ja H_c).

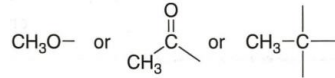
Vaihe 2 Käytä integrointitietoja määrittääksesi H atomien lukumäärän jokaisessa signaalissa.

- Integrointiyksiköiden yhteismäärä $14 + 11 + 15 = 40$ yksikköä.
- Protonien määrä = 8 kpl
- Jakolasku: 40 yksikköä / 8 protonia = 5 yksikköä/protoni
- Sitten jaa jokainen integrointiarvo edellä saadulla tuloksella (5 yks./prot.) ja pyöristä lähimpään kokonaislukuun.

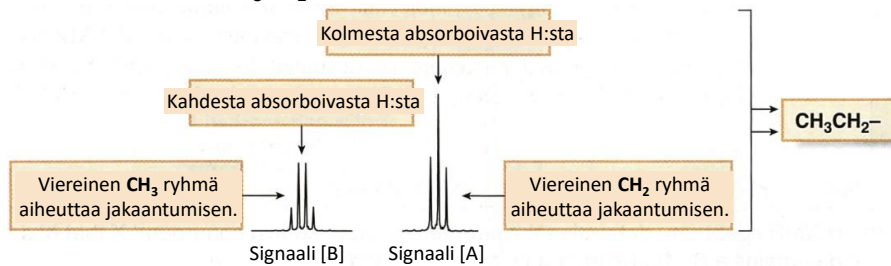
Signaali [A]	Signaali [B]	Signaali [C]
$\frac{15}{5} = 3 \text{ H}_a \text{ prot.},$	$\frac{11}{5} = 2,2 \approx 2 \text{ H}_b \text{ prot.},$	$\frac{14}{5} = 2,8 \approx 3 \text{ H}_c \text{ prot.}$
Kolme ekvivalenttia H:ta yleensä tarkoittaa CH_3 ryhmää.	Kaksi ekvivalenttia H:ta yleensä tarkoittaa CH_2 ryhmää.	Kolme ekvivalenttia H:ta yleensä tarkoittaa CH_3 ryhmää.

Vaihe 3 Käytä yksittäisiä signaalin jakaantumiskuvion tietoja määrittääksesi mitkä hiiliatomit ovat sitoutuneet keskenään.

- Aloita singleteistä. Signaali [C] tulee CH_3 -ryhmästä, jonka viereisissä hiilissä ei ole erilaisia H atomeja. Yhdiste sisältää jonkin mahdollisen rakenteen:



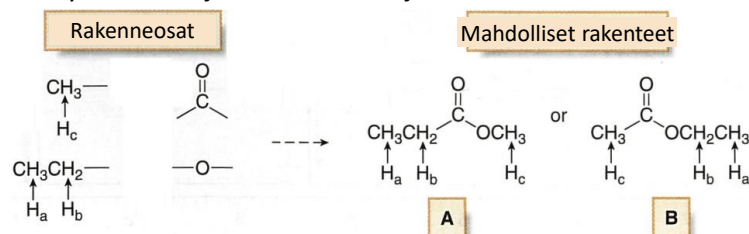
- Koska signaali [A] on tripletti, täytyy viereisessä hiilessä olla kaksi H atomia (CH_2 -ryhmä).
- Koska signaali [B] on kvartetti, täytyy viereisessä hiilessä olla kolme H atomia (CH_3 -ryhmä).
- Kaksi edeltävää kohtaa yhdessä antavat viittaavat yhdisteen X sisältävän etyyliiryhmän $\text{---} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{---}$



Yhteenvedona, yhdiste X sisältää $\text{CH}_3\text{---}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{---}$ ja C=O (IR:stä). Vertailemalla näitä atomeja molekyylikaavaan havaitaan yhden O-atomin puuttuvan. Koska happiatomit eivät absorboi ^1H NMR spektrissä, niin niiden sijaintia yhdisteen rakenteessa voidaan päätellä ainoastaan tarkastelemalla happiatomien lähellä olevien protonien kemiallista siirtymää. Koska O-atomit ovat paljon elektronegatiivisempia kuin C-atomit paljastaen lähellä olevia protoneja, niin ne siirtävät näiden protonien kemiallista siirtymää posit. suuntaan ("downfield").

Vaihe 4 Käytä lopuksi tietoa kemiallisista siirtymistä lopullisen rakenteen selvittämiseksi

- Kokoa rakenne yhteen tavalla, joka säilyttää tiedon signaalien jakaantumisista ja on yhtenäinen kemiallisten siirtymien kanssa.
- Tässä esimerkissä kaksi isomeerirakennetta (**A** ja **B**) ovat mahdollisia yhdisteelle X käyttäen vain jakaantumistietoja

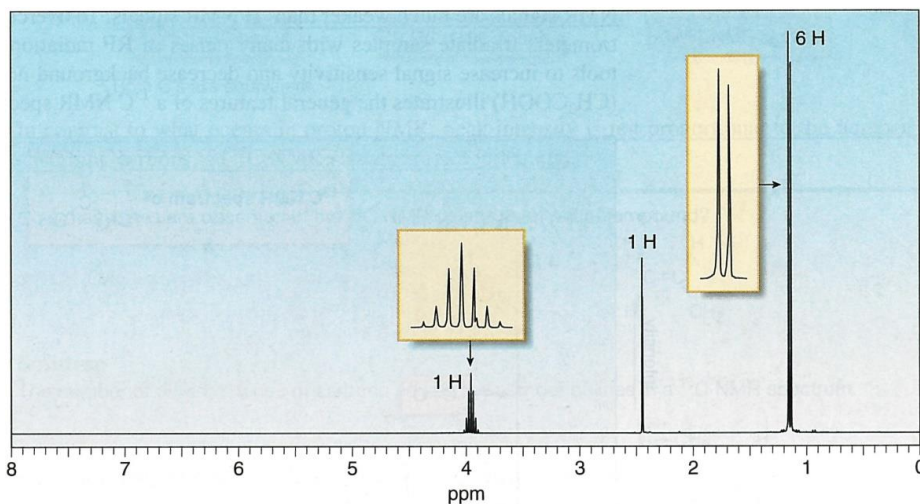


- Kemiallisen siirtymän tietojen nojalla voidaan erottaa oikea rakenne näistä kahdesta mahdollisesta. Elektronegatiivinen happi paljastaa viereisen hiilen protoneja siirtäen näiden protonien signaalin positiiviseen suuntaan 3 – 4 ppm välin kohdalle. Jos **A** on oikea rakenne, niin CH₃ –ryhmän (H_c) singletti tulisi ilmaantua posit. suunnassa em. kohdassa. Jos taas **B** on oikea rakenne, niin CH₃ –ryhmän (H_b) kvartetti tulisi ilmaantua posit. suunnassa em. kohdassa.
- Koska yhdisteen **X** NMR-spektrissä on singletti (eikä kvartetti) kohdassa 3,7 ppm, niin isomeeri **A** on oikea rakenne.

Tehtävä Määritä rakenne yhdisteelle, jonka molekyylikaava on C₇H₁₄O₂ ja jolla on IR-absorptio kohdassa 1740 cm⁻¹ ja seuraavat ¹H NMR -spektrin tiedot:

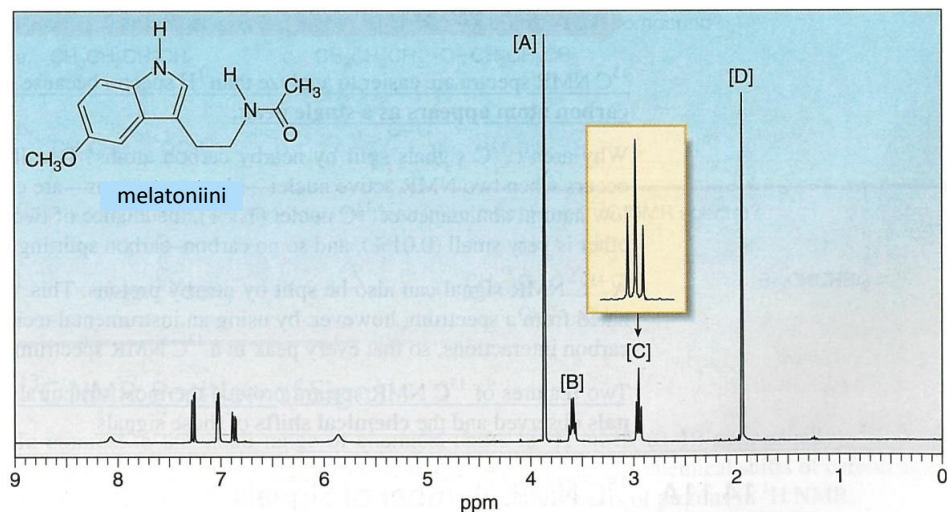
Absorptio	ppm	Integrointiarvo
singletti	1.2	26
tripletti	1.3	10
kvartetti	4.1	6

Tehtävä Ehdota rakennetta yhdisteelle, jonka molekyylikaava on C₃H₈O ja jolla on IR-absorptio kohdassa 3600-3200 cm⁻¹ ja seuraava ¹H NMR spektri:



Tehtävä Melatoniinin ^1H NMR -spektri (alla) on monimutkaisempi kuin aiemmat tähänastiset esimerkit. Mutta spektristä havaittavat kemialliset siirtymät ja jakaantumiskuviot osataan selittää jo opituilla ^1H NMR tiedoilla.

a) Mitkä melatoniinin protonit vastaavat signaaleja [A] – [D]? b) Selitä signaalin [C] havaittu jakaantumiskuvio.



Tehtävä Tunnista annettuja ^1H NMR tietoja käyttäen reaktiotuotteet **A** ja **B**.

a) Yhdisteen $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$ reagoiessa 1:1 hapon HCl kanssa, muodostuu tuotetta **A**. Tuotteella **A** on seuraavat absorptiot ^1H NMR -spektrissä: 2,2 (singletti, 3 H), 3,05 (tripletti, 2 H) ja 3,6 (tripletti, 2 H) ppm. Määritä **A**:n rakenne.

b) Asetonin $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}]$ reagoiessa laimean emäksen kanssa, muodostuu tuotetta **B**. Tuotteella **B** ^1H NMR -spektrissä on neljä singlettiä kohdissa 1,3 (6 H), 2,2 (3 H), 2,5 (2 H) ja 3,8 (1 H) ppm. Määritä **B**:n rakenne.