

NMR-spektroskopia

IHMISEN JA ELINYMPÄ-
RISTÖN KEMIAA, KE2

NMR eli ydinmagneettinen resonansspektroskopia (nuclear magnetic resonance)

NMR-spektroskopia on kaikkein tehokkain työkalu tuntemattoman orgaanisen yhdisteen rakenteen selvittämisessä, koska sillä saadaan selvitettyä tutkittavan yhdisteen hiili-vety-rakenne.

Johdantoa: Kaksi yleisintä NMR-lajia orgaanisen yhdisteen rakenteen kuvaamiseen ovat:

- ^1H NMR (eli protoni NMR) käytetään määrittäessä molekyylin vetyatomien lukumäärää ja laatua.
- ^{13}C NMR (eli hiili NMR) käytetään määrittäessä molekyylin hiiliatomien laatua.

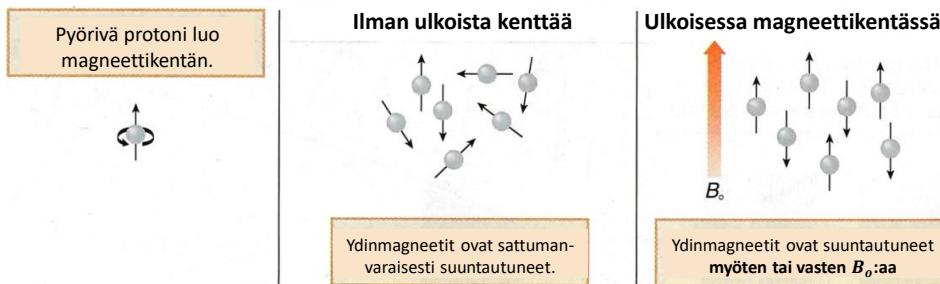
Palautetaan mieleen se perusasia, että NMR:n perusteet ovat samat kuin kaikissa muissakin spektroskopian eri muodoissa. Energia = säteily vuorovaikuttaa molekyylin kanssa ja absorptiota tapahtuu vain kun saapuva (molekyylin pinnan kohtaava) energia on yhteensopiva molekyylin kahden energiatilan välisen eron kanssa.

1. NMR:n perusteet

NMR:n energialähde on radioaallot. Sähkömagneettisen spektrin radiotaajuusalueen (ns. RF-säteilyalue) säteilyllä on hyvin pitkät aallonpituudet. Eli energia ja taajuus ovat hyvin matalia. Kun nämä matalaenergiset radioaallot vuorovaikuttavat molekyylin kanssa, niin ne voivat muuttaa joidenkin rakenneosasten, sisältäen mm. ^1H ja ^{13}C , ytimien spinejä (=pyörimistä).

Kun varattu hiukkanen, kuten protoni, pyörii akselinsa ympäri, niin se luo ympärilleen magneettikentän. Merkitään tähän tarkoitukseen ytimiä pienillä sauvamagneeteilla, joita kuvataan kuvissa symbolilla \uparrow . Normaalisti nämä pienet ydinmagneetit ovat avaruudessa sattumanvaraisesti suuntautuneet mutta ulkoisen magneettikentän B_0 vaikutusalueella ne ovat suuntautuneet kentän suuntaisesti (joko myöten tai vasten). Ytimistä suurempi osa on suuntautunut ulkoisen kentän suuntaisesti (myöten) koska tällainen järjestys on matalammalla energialla, *mutta energiaero näiden kahden suuntautumisen välillä on pieni* $< 0,1$ cal.

→ Katso kuva

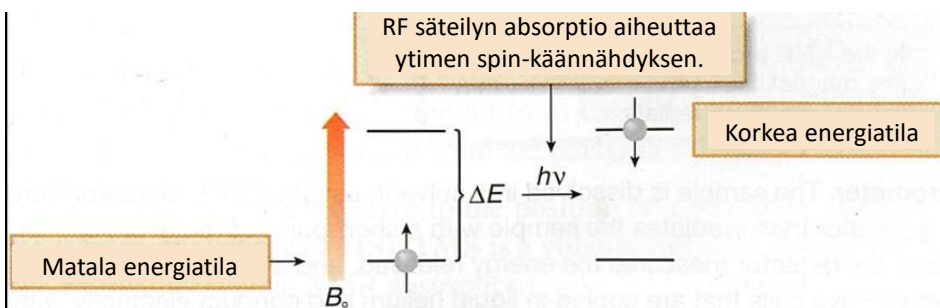


Magneettikentässä protonilla voi siis olla kaksi eri energiatilaa:

- Energialtaan matalammassa tilassa ydin on suuntautunut ulkoisen magneettikentän B_0 suuntaisesti.
- Energialtaan korkeammassa tilassa ydin on suuntautunut ulkoista magneettikenttää B_0 vasten.

Ulkaisen energialähteen ($h\nu$), jonka suuruus on näiden kahden energiatilan välisen eron (ΔE) suuruinen, energiaa absorboituessa molekyyliin tapahtuu *spin-käännähdys* (*spin-flip*) toiselta suuntautumiselta toiselle.

Näiden kahden ydinspintilan energiaero vastaa siis sähkömagneettisen säteilyn RF-alueen matalataajuuksista säteilyä.



Määritelmä: Sanotaan, että ydin on *resonanssissa*, kun se absorboi RF säteilyä ja spintila käännätään korkeammalle energiatilalle.

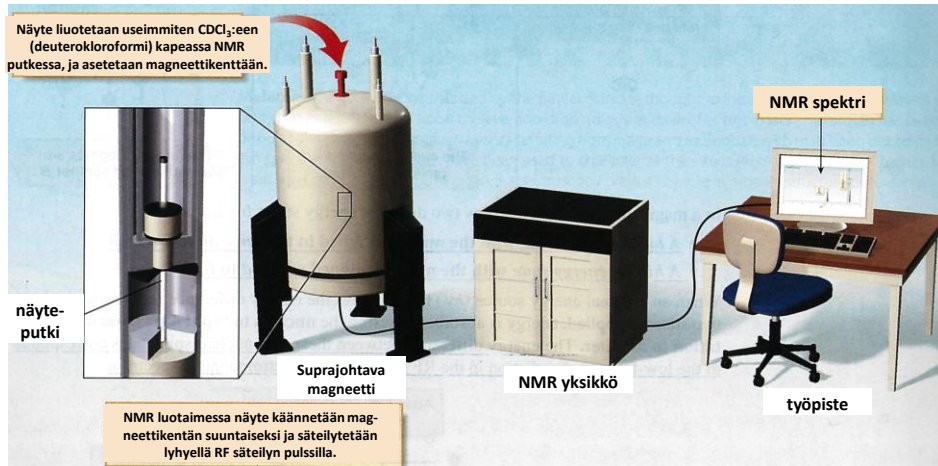
Seuraavat kaksi asiaa kuvaavat NMR:ää

- Lisätty ulkoinen magneettikenttä B_0 ja sen voimakkuus. Magneettikentän voimakkuus mitataan tesloina (T).
- Resonanssiin käytettävän säteilyn taajuus ν , joka mitataan hertz:einä (Hz) tai megahertzeinä (MHz), muista: 1 MHz = 10^6 Hz.

Resonanssiin tarvittava taajuus ja lisätyn ulkoisen magneettikentän voimakkuus ovat suoraan verrannollisia toisiinsa, eli pätee $\nu \propto B_0$.

→ Mitä voimakkaampi magneettikenttä sitä suurempi energiaero ytimen kahden spintilan välillä on ja sitä korkeampi taajuus tarvitaan resonanssiin.

Vanhemmat NMR spektrometrit käyttivät $\sim 1,4$ T suuruisia magneettikenttiä, jotka vaativat 60 MHz taajuutta resonanssiin. Nykypäivän NMR spektrometrit käyttävät voimakkaampia magneettikenttiä ja täten käytettävät RF säteilyn taajuudet ovat myös korkeampia. Esimerkiksi 7,05 Teslan suuruinen magneettikenttä vaatii 300 MHz:n taajuuden. Nämä spektrometrit käyttävät hyvin voimakkaita magneettikenttiä luodakseen pienen, mutta vielä mitattavissa olevan energiaeron kahden mahdollisen spin-tilan välille. Kaaviokuva alla.



Mikäli kaikki protonit absorboisi annetussa magneettikentässä samalla taajuudella, niin kaikkien yhdisteiden spektrit sisältäisi vain yhden absorptiopiikin. Näin NMR:stä tulisi hyödytön rakenteen määrittämiseen. Onneksi näin ei ole!

Kaikki protonit eivät absorboi samalla taajuudella. Erilaisissa ympäristöissä olevat protonit absorboivat hieman eri taajuuksilla ja näin protonit voidaan NMR:n avulla erottaa toisistaan.

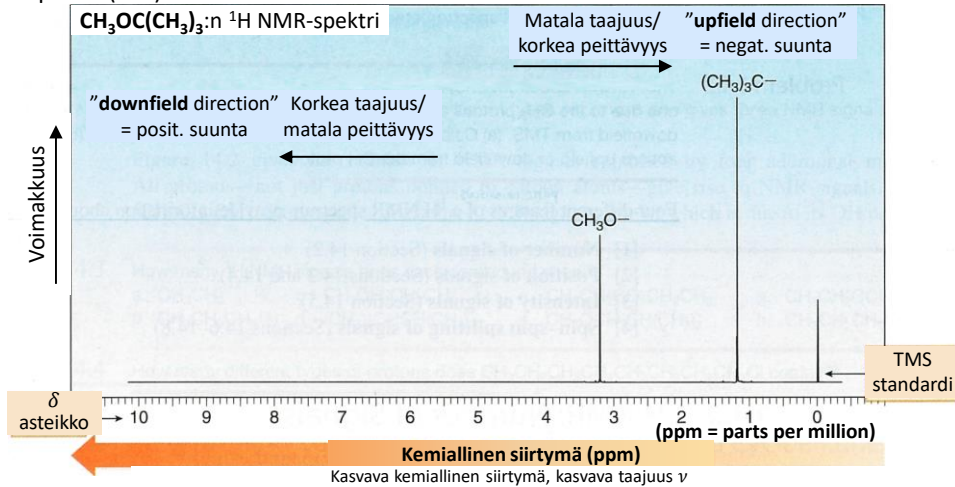
Taajuus jossa tietty protoni absorboi määritetään sen sähköisen ympäristön kautta (tähän pal. myöh.). Koska elektronit ovat liikkuvia varattuja hiukkasia, ne luovat ulkoista magneettikenttää B_0 vastaan magneettikentän. Tämän, protonien ympärillä olevien elektronien luoman, magneettikentän voimakkuus määrää millä taajuudella absorptio tapahtuu. Nykyiset NMR-spektrometrit käyttävät vakiovoimakkuutta magneettikentässä B_0 ja sitten kapea kaistale eri taajuuksia lisätään, jolloin saavutetaan protonien resonanssi.

Huomaus Vain ytimet, joilla on pariton massaluku (kuten esim. ^1H , ^{13}C , ^{19}F ja ^{31}P) tai pariton järjestysluku (kuten esim. ^2H , ^{14}N) antavat NMR signaalin.

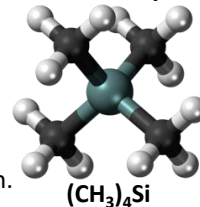
Koska molemmat ^1H ja ^{13}C ovat NMR aktiivisia, niin NMR:n avulla saadaan muodostettua orgaanisen molekyylin hiili-vety kehysrunko. (Sitten toki IR:n avulla funktionaaliset ryhmät, MS:n avulla moolimassa jne.)

2. ^1H NMR-spektri

NMR-spektrometriassa mitataan siis eri ympäristöissä olevien ytimien absorboiman energiaeron suuruus suhteessa sisäiseen standardiin, TMS:ään. Mitattua energiaeroa kutsutaan **kemialliseksi siirtymäksi**. NMR-spektrin kuvaajassa **piikin voimakkuuden** suhde piikin **kemialliseen siirtymään** mitataan miljoonaosina (**ppm**). Asteikkoa kutsutaan **δ (delta) asteikoksi**. *Tert*-butyyli-metyyli eetterin $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ protoni NMR-spektri (alla) havainnollistaa useita tärkeitä ominaisuuksia.



- NMR absorptiot esiintyvät yleensä terävinä signaalipiikkeinä. ^1H NMR-spektri molekyylistä $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ sisältää kaksi signaalia: $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -ryhmästä tuleva pitkä piikki kohdassa 1,2 ppm ja CH_3O -ryhmästä tuleva lyhyempi piikki kohdassa 3,2.
- Kasvava kemiallinen siirtymä piirretään oikealta vasemmalle. Useimmat protonit absorboivat välillä 0-10 ppm.
- Termit *upfield* ja *downfield* kuvaavat signaalien suhteellisia sijainteja. *Upfield* tarkoittaa oikealle. Esim. $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -ryhmän piikki on *upfield* suhteessa CH_3O -ryhmän piikkiin. *Downfield* tarkoittaa vasemmalle. Esim. CH_3O -ryhmän piikki on *downfield* suhteessa $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -ryhmän piikkiin. Nykyään suositellaan käytettäväksi termejä matala/korkea peittävyys tai matala/korkea taajuus.
- Sisäisenä standardina käytetään tetrametyylisilanaa, **TMS** → NMR absorptiot mitataan suhteessa TMS:stä tulevaan signaalin paikkaan, joka kalibroinnissa asetetaan δ -asteikolla kohtaan 0 ppm. TMS on haihtuva ja pysyvä yhdiste, joka antaa yhden piikin "upfield" muihin tyyppisiin NMR piikkeihin nähden.
- TMS:n piikkiä ei aina piirretä NMR-spektriin näkyviin.



Kemiallinen siirtymä vaaka-akselilla antaa NMR signaalin (ppm) paikan seuraavasti:

$$\text{kemiallinen siirtymä (ppm, } \delta \text{-asteikolla)} = \frac{\text{Havaittu kemial. siirt. (Hz:inä) TMS:stä "downfield" NMR spektrometrin taajuus } \nu \text{ (MHz:inä)}}{\text{NMR spektrometrin taajuus } \nu \text{ (MHz:inä)}}$$

Kemiallinen siirtymä antaa absorptiot käytetyn NMR taajuuden osina tehden mittauksesta laitteesta riippumattoman. Koska resonanssiin tarvittavan säteilyn taajuus on verrannollinen käytetyn magneettikentän voimakkuuden B_0 suhteen, niinpä NMR absorptioiden ilmoittaminen pelkinä taajuuksina on merkityksetön ilman tietoa magneettikentän voimakkuudesta B_0 . Antamalla absorptiot käytetyn NMR taajuuden osina, eli ppm:inä, saadaan mittaukset laiteriippumattomiksi.

Esimerkki Laske kemiallinen siirtymä absorptiolle, joka havaitaan 1500 Hz positiiviseen suuntaan (eli downfield) TMS:stä, kun käytössä on 300 MHz:n NMR-laite.

Ratkaisu

$$\text{kemiallinen siirtymä (ppm, } \delta \text{-asteikolla)} = \frac{1\,500\text{ Hz}}{300\text{ MHz}} = \frac{1\,500\text{ Hz}}{300\,000\,000\text{ Hz}} = 0,000\,005 = 5\text{ ppm}$$

Tehtävä Laske kemiallinen siirtymä (ppm-yksiköissä) annetuille absorptioille.

- a)** 60 Hz:n absorptio posit. suuntaan (downfield) TMS:stä, kun mittaus on suoritettu käyttäen 60 MHz:n NMR spektrometriä.
- b)** 1600 Hz:n absorptio posit. suuntaan (downfield) TMS:stä, kun mittaus on suoritettu käyttäen 200 MHz:n NMR spektrometriä.

Tehtävä Metanolin ^1H NMR-spektri, saatuna 500 MHz:n NMR spektrometrillä, sisältää kaksi signaalia: 1715 Hz:n signaali johtuu CH_3 -ryhmän protoneista ja 1830 Hz:n signaali johtuu OH-ryhmän protonista, molemmat mitattuna ”downfield direction” = posit. suuntaan TMS:stä.

- a)** Laske kummankin absorption kemiallinen siirtymä.
- b)** Absorboiko CH_3 -ryhmän protonit positiiviseen (downfield) vai negatiiviseen (upfield) suuntaan OH-ryhmän protonista?

^1H NMR-spektrin neljä erilaista piirrettä antavat tietoa yhdisteen rakenteesta. Ne ovat:

1. Signaalien lukumäärä,
2. Signaalien sijainti,
3. Signaalien voimakkuus ja
4. Signaalien kemiallinen kytkentä.

Käydään nämä seuraavaksi läpi.

2.1 ^1H NMR: Signaalien lukumäärä

Kuinka monta ^1H NMR-signaalia yhdiste tuottaa? NMR-signaalien lukumäärä on yhtäsuuri kuin yhdisteessä olevien erilaisten protonien lukumäärä.

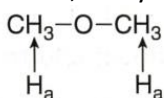
Yleiset periaatteet

Tutkittavassa molekyylissä mikä tahansa CH_3 -ryhmä on erilainen kuin mikä tahansa CH_2 -ryhmä, jotka ovat erilaisia kuin mikä tahansa CH -ryhmä.

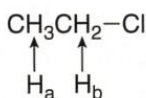
→ Kaksi CH_3 -ryhmää voivat olla identtisiä (kuten CH_3OCH_3) tai erilaisia (kuten $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$) riippuen siitä mihin CH_3 -ryhmä on sitoutunut.

Protonit erilaisissa ympäristöissä antavat erilaiset NMR-signaalit. Ekvivalentit eli samanlaiset protonit antavat saman NMR-signaalin.

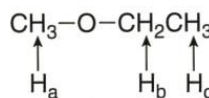
Monissa yhdisteissä päättely siitä, onko protonit identtisissä vai erilaisissa ympäristöissä, on hyvin intuitiivista.



H:t ekvivalenteja
→ 1 NMR-signaali



2 erilaista H:ta
→ 2 NMR-signaalia



3 erilaista H:ta
→ 3 NMR-signaalia

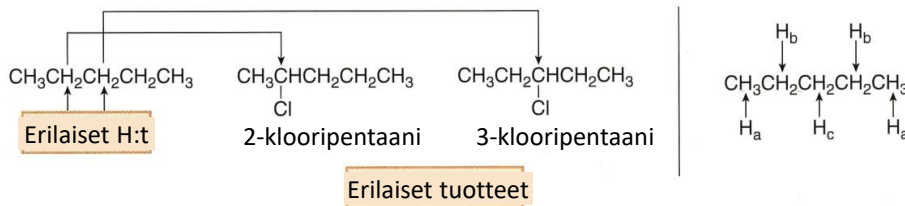
- **CH_3OCH_3** : Kumpikin CH_3 -ryhmä on sitoutunut samaan ryhmään ($-\text{OCH}_3$) tehden molemmat CH_3 -ryhmät ekvivalenteiksi.
- **$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$** : Nyt CH_3 -ryhmän protonit ovat erilaisessa ympäristössä kuin CH_2 -ryhmän protonit.
- **$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$** : CH_2 -ryhmän protonit ovat erilaisessa ympäristössä kuin mukpikaan CH_3 -ryhmän protoneista. Kaksi CH_3 -ryhmää ovat myös keskenään erilaisissa ympäristöissä, toinen on sitoutunut $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ -ryhmään ja toinen $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ -ryhmään.

Aiemmin esillä olleessa *tert*-butyyli-metyyli eetterin **$\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$** NMR-spektrissä havaittiin kaksi piikkiä. Siinä on siis kahdessa erilaisessa ympäristössä olevia protoneita: yksi CH_3 -ryhmä on sitoutunut $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ -ryhmään, kun taas muut kolme CH_3 -ryhmää ovat jokainen sitoutuneet samaan $-\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ -ryhmään.

Joissakin tapauksissa on vähemmän selvää ellei peräti vaikeaa päätellä/tutkia onko kaksi protonia samanlaisessa vai erilaisessa ympäristössä. Jotta voisi tarkasti päätellä onko kaksi protonia erilaisissa vai samanlaisissa ympäristöissä (ja täten NMR-signaalien lukumäärän), tulee kumpikin tarkastelussa oleva H-atomia korvata toisella atomilla Z (esim. Z = Cl). Jos korvaaminen tuottaa saman yhdisteen tai enantiomeerin (peilikuvaisomeerin), niin kaksi protonia ovat ns. ekvivalenteja. Tarkastellaan esimerkkiä.

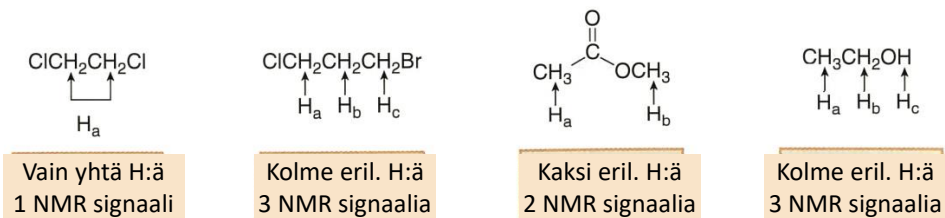
Esimerkki Kuinka monta erilaista H-atomia yhdiste $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ sisältää?

Ratkaisu Vertaamalla kahta H-atomia, korvataan kumpikin H atomilla Z (esim. $Z = \text{Cl}$) ja tutkitaan saatua ”korvaustuotetta”. Kaksi, päädyissä olevaa, CH_3 -ryhmää ovat identtisiä (eli protonit ovat samanlaisissa ympäristöissä) sillä yhden H-atomin korvaaminen Cl-atomilla tuottaa saman 1-klooripentaani yhdisteen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Yhdisteessä on kaksi erilaista CH_2 -ryhmää, koska yhden H-atomin korvaaminen Cl-atomilla tuottaa kaksi erilaista yhdistettä:



Vastaus Yhdisteellä $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ on kolmessa erilaisessa ympäristössä olevaa protonia ja siten yhdiste antaa kolme erilaista NMR-signaalia.

Alla olevassa kuvassa näkyy neljän eri molekyylin NMR-signaalien lukumäärät. Huomaa, että kaikki protonit – ei vain hiiliin sitoutuneet – antavat NMR signaalin. Esim. etanolin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ kolmesta signaalista yksi tulee OH protonista.



Tehtävä Kuinka monta ^1H NMR-signaalia annettu yhdiste tuottaa?

- a)** CH_3CH_3 **b)** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ **c)** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ **d)** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$
e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ **f)** $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ **g)** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Tehtävä Kuinka monta erilaista protonia (eli kuinka monta erilaista ympäristöä) yhdisteessä $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ on?

Huomautus Rengasrakenteisissa (sykloalkaanit) ja kaksoissidoksia sisältävissä (alkeenit) yhdisteissä pitää **aina** piirtää kaikki H-sidokset näky-viin. Kaksi protonia ovat ekvivalentit (samankaltaiset ympäristöt) vain jos ne ovat *cis* (vast. *trans*) asemassa samaan ryhmään nähden.

2.2 ^1H NMR: Signaalien sijainti

Miksi aiemmin esillä olleessa *tert*-butyyli-metyyli eetterin $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ NMR-spektrissä CH_3O -ryhmän protonit absorboivat positiiviseen suuntaan (down-field) verrattuna $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -ryhmän protoneihin?

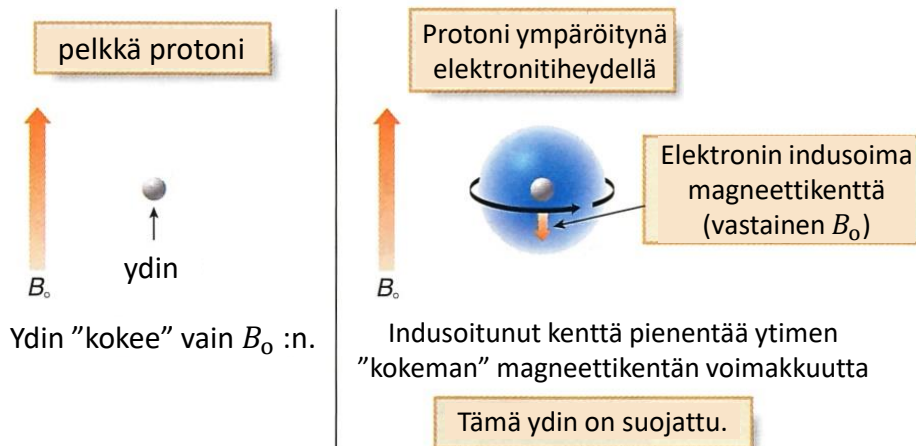
Se, missä tietty protoni absorboi (eli missä on signaalin paikka), riippuu protonin ympärillä olevista elektroneista eli elektroniympäristöstä.

2.2A Korkea ja matala suojaus (Shielding = suojaus tai varjostus / deshielding = paljastuminen)

Jotta ymmärtäisi kuinka elektroniympäristö vaikuttaa ytimen (H tai C) kemialliseen siirtymään, tulee muistaa, että ulkoisessa magneettikentässä elektroni luo pienen magneettikentän, joka on ulkoista magneettikenttää B_0 vastaan. Eli ytimen läheisyydessä pyörivän elektronin luoma magneettikenttä heikentää ulkoisen magneettikentän vaikutusta, jonka protoni "tuntee".

→ Sanotaan, että elektronit suojaavat ydintä ulkoiselta magneettikentältä B_0 .

Koska protoni kokee matalamman magneettikentän voimakkuuden, se tarvitsee pienemmän taajuuden saavuttaakseen resonanssin. Pienempi taajuus on NMR-spektrissä oikealle, kohti pienempää kemiallista siirtymää. Eli korkea elektronien peittävyys siirtää absorptiota negatiiviseen suuntaan (upfield).



Mitä vastaavasti tapahtuu jos elektronitiheys ytimen ympärillä pienenee? Esimerkiksi kuinka kemiallinen siirtymä eroaa yhdisteiden CH_4 ja CH_3Cl protoneilla?

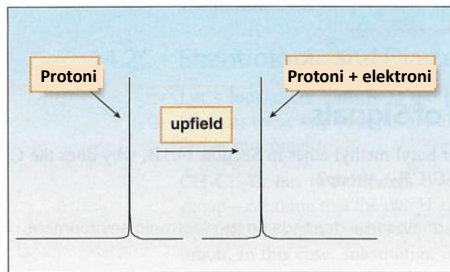
Mitä vähemmän suojatuksi ydin tulee sitä voimakkaammin se kokee ulkoisen magneettikentän B_0 . Tämä paljastettu (deshielded) ydin kokee suuremman magneettikentän voimakkuuden, joten se tarvitsee korkeamman taajuuden saavuttaakseen resonanssin.

Suurempi taajuus on NMR-spektrissä vasemmalle, kohti suurempaa kemiallista siirtymää. Eli matala elektronien peittävyys siirtää absorptiota positiiviseen suuntaan (downfield). Katso kuva alla.

Kuinka ytimen ympärillä oleva elektronitiheys vaikuttaa kemialliseen siirtymään:

a. Suojauksen seuraukset

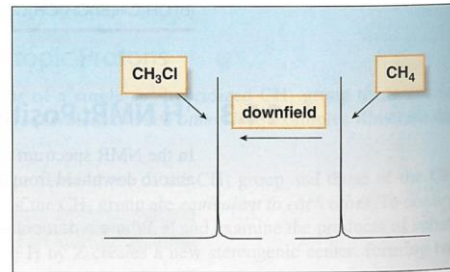
- Elektroni suojaa ydintä
- Absorptio siirtyy ”**upfield**” eli negat. suuntaan



Kasvava kemiallinen siirtymä,
kasvava taajuus ν

b. Paljastamisen seuraukset

- Pienentynyt elektronitiheys paljastaa ytimen
- Absorptio siirtyy ”**downfield**” eli posit. suuntaan



Kasvava kemiallinen siirtymä,
kasvava taajuus ν

Edellä esitettyyn kysymykseen: ”Kuinka kemiallinen siirtymä eroaa yhdisteiden CH_4 ja CH_3Cl protoneilla?”, voidaan todeta seuraavasti. Elektronegatiivinen Cl-atomi vetää puoleensa elektronitiheyttä hiili- ja vetyatomeilta, jolloin niiden ytimet ovat paljastuneempia (deshielded) verrattuna CH_4 :n hiili ja vety-ytimiin.

Protonit (vety-ytimet) lähellä elektronegatiivista atomia ovat paljastettuja, joten ne absorboivat positiiviseen suuntaan (downfield).

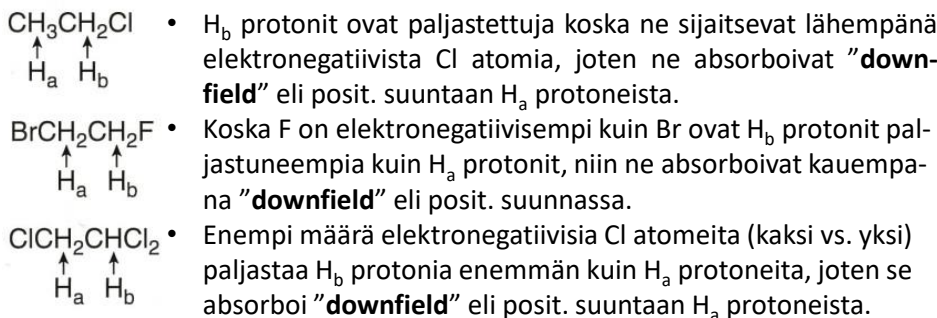


- Kun elektronitiheys kasvaa ytimen ympärillä, ydin kokee pienemmän kokonaismagneettikentän, joten resonanssin saavuttamiseen tarvitaan matalampi taajuus
- Absorptio siirtyy ”**upfield**” eli negat. suuntaan



- Kun elektronitiheys pienenee ytimen ympärillä, ydin kokee suuremman kokonaismagneettikentän, joten resonanssin saavuttamiseen tarvitaan suurempi taajuus
- Absorptio siirtyy ”**downfield**” eli posit. suuntaan

Nämä edellä kädyt elektronitiheyteen nojaavat perustelut selittävät NMR signaalien suhteelliset sijainnit monissa yhdisteissä.



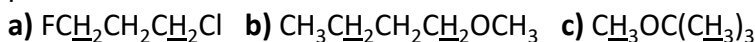
Esimerkkitehtävä Kumpi alleviivatuista protoneista jokaisessa parissa absorboi kauempana "downfield" eli posit. suunnassa?



Ratkaisu a) Yhdisteen CH_3OCH_3 elektronegatiivinen happi vetää elektronitiheyttä itselleen CH_3 -ryhmiltä, joten nämä ryhmät ovat paljastuneempia kuin propaanissa. Paljastuminen siirtää absorptiota "downfield" eli posit. suuntaan.

Ratkaisu (jatkuu) b) Koska happi on elektronegatiivisempi kuin rikki, niin CH_3 -ryhmä yhdisteessä CH_3OCH_3 on paljastuneempia kuin yhdisteessä CH_3SCH_3 . Siksi yhdisteen CH_3OCH_3 CH_3 -ryhmä absorboi "downfield" eli posit. suunnassa.

Tehtävä Kumpi vety annetuissa yhdisteissä absorboi kauempana positiivisessa suunnassa?



Ratkaisu a) Koska fluori on elektronegatiivisempi kuin kloori, niin se vetää elektronitiheyttä itseensä voimakkaammin, joten vasemmanpuoleinen eli lähempänä fluoriatomia oleva vety.

b) Happi on elektronegatiivinen, joten oikeanpuoleinen eli lähempänä happiatomia oleva vety.

c) Yhdisteen muoto ja kuinka monta sidosväliä vedystä on happeen huomioiden vasemmanpuoleinen.

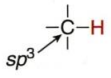

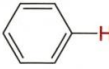
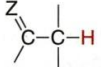


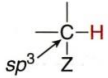
2.2B Kemiallisen siirtymän arvot

Tarkasteltavalle protonille voidaan myös NMR-absorptiopiikin suhteellisen sijainnin lisäksi ennustaa kemiallisen siirtymän likimääräinen arvo.

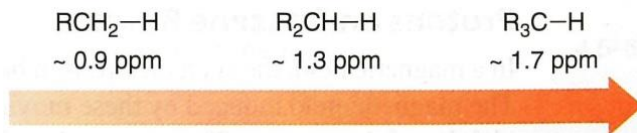
Annetun ympäristön protonit absorboivat NMR-spektrin alueella, joka on ennustettavissa.

Seuraavan dian taulukossa on listattu orgaanisissa yhdisteissä esiintyvien yleisimpien sidosten kemiallisten siirtymien arvoja.

Taulukko havainnollistaa kuinka tarkasteltavan C – H sidostyyppin absorptiot esiintyvät kapealla, kemiallisen siirtymän arvojen, alueella (tavallisesti 1-2 ppm). Esimerkiksi kaikki alkaanien ja sykloalkaanien sp^3 -hybridisoituneet C – H sidokset absorboivat arvojen 0,9 ppm ja 2,0 ppm välillä. Sitä vastoin N – H ja O – H sidosten protoneista johtuvat absorptiot voivat esiintyä hyvinkin laajalla alueella. Esimerkiksi alkoholien OH -protonien absorptioita havaitaan missä tahansa 1-5 ppm alueella. Näiden absorptioiden sijaintiin vaikuttaa vahvasti vetysidosten runsaus, tehden niiden sijainnista vaihtelevamman.

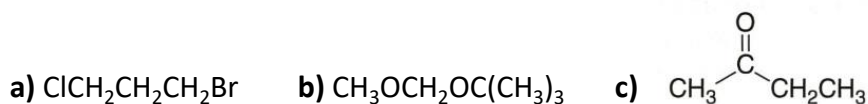
Table 14.1		Yleisimpien protonityyppien tunnusomaiset kemialliset siirtymät	
Protonin tyyppi	Kemiallinen siirtymä (ppm)	Protonin tyyppi	Kemiallinen siirtymä (ppm)
 sp^3	0.9–2	 sp^2	4.5–6
<ul style="list-style-type: none"> • RCH_3 • R_2CH_2 • R_3CH 	~0.9 ~1.3 ~1.7		6.5–8
 $Z = C, O, N$	1.5–2.5		9–10
$-C\equiv C-H$	~2.5		10–12
 sp^3 $Z = N, O, X$	2.5–4	$RO-H$ or $R-N-H$	1–5

Tietyntyyppisen C – H sidostyyppin kemialliseen siirtymään vaikuttaa myös hiili-atomiin liittyvien haarojen, eli ns. R –ryhmien, lukumäärä. Kasvava haarautuneisuus (alkyyliryhmien määrä) kasvattaa lisää kemiallista siirtymää.



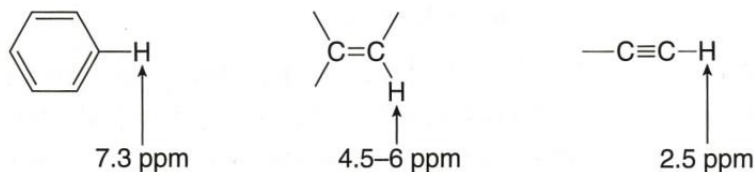
C – H sidoksen kemiallinen siirtymä kasvaa alkyyliryhmien lkm:n kasvaessa.

Tehtävä Merkitse ensin jokaisessa yhdisteessä erilaiset protonit ja aseta ne sitten kasvavan kemiallisen siirtymän mukaiseen järjestykseen.



Protonien, jotka ovat sitoutuneet sp^2 tai sp hybridisoituneisiin hiiliin, kemiallinen siirtymä

Protonin, joka on sitoutunut bentseenirenkaaseen, hiili-hiili kaksois- tai kolmoissidokseen, kemiallisen siirtymän tarkastelu vaatii hieman lisähuomioita!

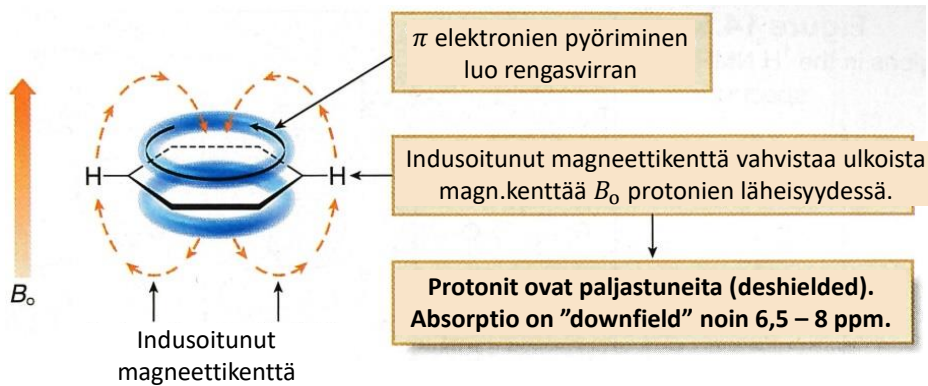


Jokainen edellä mainittu funktionaalinen ryhmä sisältää π sidoksia, joissa on löyhästi kiinni π elektroneja. Ulkoiseen magneettikenttään sijoitettuna nämä π elektronit liikkuvat pitkin ympyrärataa indusoiden uuden magneettikentän.

Kuinka tämä indusoitunut magneettikenttä vaikuttaa protonin kemialliseen siirtymään riippuu indusoituneen magneettikentän suunnasta *absorboivan protonin läheisyydessä*.

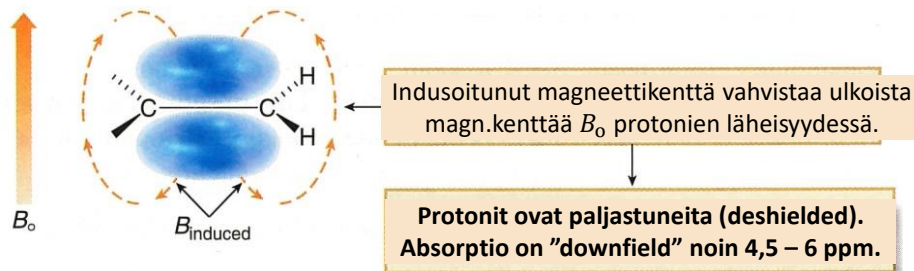
Bentseenirenkaan protonit

Ulkoisessa magneettikentässä bentseenin kuusi π elektronia kiertävät ympyränmuotoista rataa luoden rengasvirran. Näiden liikkuvien elektronien indusoima magneettikenttä vahvistaa ulkoista magneettikenttää protonien läheisyydessä. Näin ollen protonit kokevat voimakkaamman magneettikentän ja siksi tarvitaan suurempi taajuus resonanssiin. *Eli protonit ovat paljastuneita (deshielded) ja absorptio on "downfield" eli posit. suunnassa.*



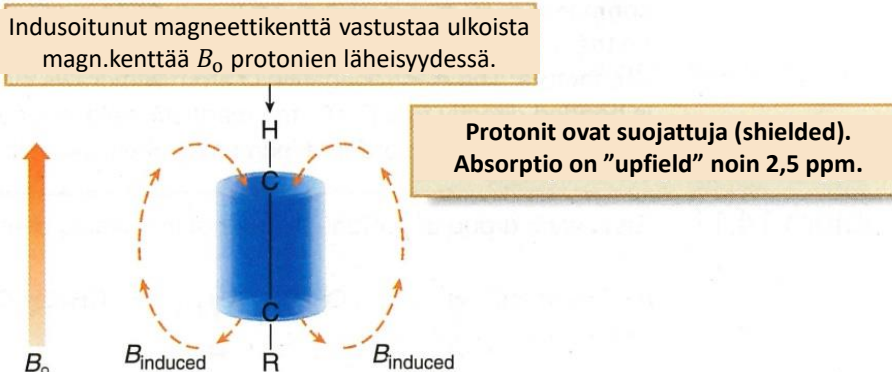
Hiili-hiili kaksoissidoksen protonit

Samankaltainen ilmiö kuin bentseenirenkaalla tapahtuu hiili-hiili kaksisidoksen protoneille. Ulkoisessa magneettikentässä löyhästi kiinni olevat π elektronit luovat magneettikentän, joka vahvistaa ulkoista magneettikenttää protonien läheisyydessä. Koska protonit kokevat nyt voimakkaamman magneettikentän tarvitaan suurempi taajuus resonanssiin. *Protonit ovat paljastuneita (deshielded) ja absorptio on "downfield" eli posit. suunnassa.*

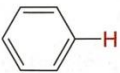

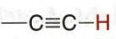


Hiili-hiili kolmoissidoksen protonit

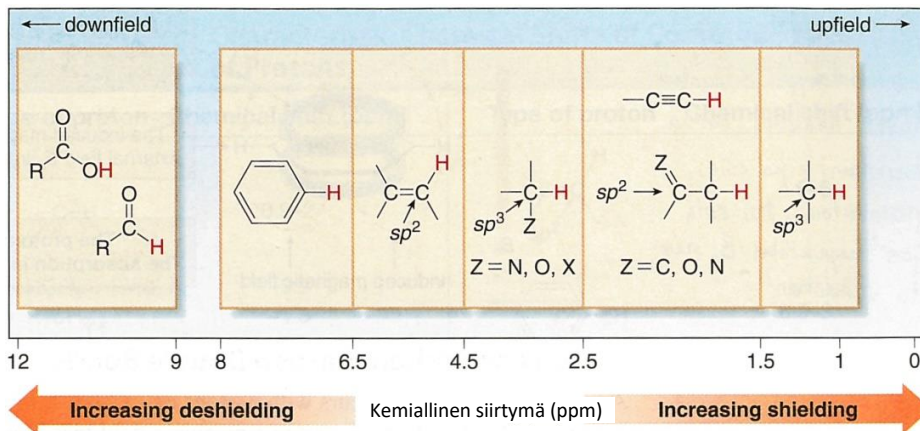
Ulkoisessa magneettikentässä hiili-hiili kolmoissidoksen π elektronit indusoivat myös ympyräliikkeeseen, mutta tässä tapauksessa indusoitunut magneettikenttä vastustaa ulkoista magneettikenttää B_0 . Protonit kokevat nyt heikomman magneettikentän ja resonanssiin tarvitaan matalampi taajuus. *Protonit ovat suojattuja (shielded) ja absorptio on "upfield" eli negat. suunnassa.*



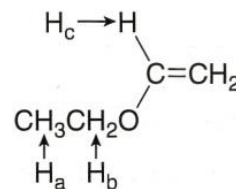
Alla oleva taulukko kokoaa π elektronien ympyräliikkeestä johtuvat suojaus- ja paljastumisvaikutukset.

Protonityyppi	vaikutus	Kemiallinen siirtymä (ppm)
	korkea paljastuminen	6.5–8
	paljastuminen	4.5–6
	suojaus	~2.5

Yleisimpien sidostyyppien kemiallisen siirtymän arvon muistamiseksi ^1H NMR spektri kannattaa jakaa kuuteen osaan alla olevan kuvan mukaisesti.



Esimerkkitehtävä Aseta protonit H_a , H_b ja H_c järjestykseen kasvavan kemiallisen siirtymän mukaan.



Ratkaisu H_a protonit ovat sitoutuneet sp^3 hybridisoituneeseen hiileen, joten ne ovat suojattuja (shielded) ja absorboivat siten "upfield" eli negat. suuntaan verrattuna H_b ja H_c protoneihin.

Koska H_b protonit ovat sitoutuneena hiileen, joka taas on sitoutunut elektronegatiiviseen happeen, niin ne ovat paljastettuja (deshielded) ja absorboivat siten "downfield" eli posit. suuntaan verrattuna H_a protoneihin.

Edelleen H_c protoni on paljastettu (deshielded) kahdesta syystä. Elektronegatiivinen happi vetää puoleensa elektronitiheyttä H_c :ltä. Lisäksi koska H_c protoni on sitoutunut suoraan $\text{C}=\text{C}$ ryhmään, niin π elektronien indusoima magneettikenttä aiheuttaa paljastumista vielä lisää.

→ Järjestys kasvavalle kemialliselle siirtymälle on $\text{H}_a < \text{H}_b < \text{H}_c$.

Tehtävä Aseta molemmissa alakohdissa protonit H_a , H_b ja H_c järjestykseen kasvavan kemiallisen siirtymän mukaan.

