

TMR praktikum

Praktikum toimub 2-1 praktikumipäeval ning koosneb kahest tööst.

Tööde eesmärk on ühendite TMR spektrite interpreteerimine ning ainete identifitseerimine nii struktuurvalemi kui brutovalemi alusel kasutades selleks ^1H ja ^{13}C spektreid. Samuti on eesmärgiks baasoskuste omandamine tuumade (^{13}C) keemiliste nihete empiiriliseks arvutamiseks ning lihtsamate ^1H ja ^{13}C spektrite analüüsimisoskuse omandamine.

Teooria: Aatomituuma varjestatus

Varjestatus, ehk siis tuuma ümbritseva elektronkatte poolt põhjustatud tuumale mõjuva välise magnetvälja tugevuse muutus sõltub nn. keemilisest ümbrusest milles tuum asub.

Vaba (paljas, *en. bare*), ilma elektronkatteta tuuma varjestatus on võrdne 0-ga (olukord, mida praktikas esineb suhteliselt harva).

Varjestatuse tähiseks on σ .

$$\sigma = (\mathbf{B}_0 - \mathbf{B}_{\text{eff}}) / \mathbf{B}_0$$

Kus \mathbf{B}_0 on rakendatud välise magnetvälja tugevus, ning \mathbf{B}_{eff} on tegelikult tuumale mõjuva magnetvälja tugevus.

Seega, tuuma resonantssagedus ν on võrdne:

$$\nu = \gamma \mathbf{B}_0 (1 - \sigma) / 2\pi$$

kus γ on tuuma güromagneetiline konstant.

Siinkohal tuleb märkida, et absoluutsete varjestatuste asemel kasutatakse praktikas enamasti suhtelisi varjestatusi, ning selleks on mitmeid põhjuseid. Näiteks, et saada TMR spektrist kätte absoluutne varjestatus, oleks vaja eelnevalt määrata elektronkatteta tuuma resonantssagedus samades tingimustes. Üldjuhul pole aga see eksperimentaalselt võimalik. Nii kasutataksegi praktikas peaaegu eranditult varjestatusi antuna mingis kindlas standardolekus oleva tuuma varjestatuse suhtes.

Varjestatus kui selline koosneb omakorda mitmest komponendist.

Kõige üldisema jaotuse järgi koosneb koguvarjestatus diamagneetilisest (σ_d) ja paramagneetilisest (σ_p) komponendist. Kokkuleppeliselt on alati $\sigma_d < 0$ ja $\sigma_p > 0$.

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

Varjestatuse diamagneetilist osa nimetatakse atomaarseks komponendiks, paramagneetilist osa aga molekulaarseks komponendiks.

Diamagneetilise varjestatuse põhjustab välises magnetväljas asuva aatomituuma elektronkattes tekkiv elektronide suunatud liikumine ja selle tulemusel tekkiv lokaalne magnetväli ning ta on välisele magnetväljale nõrgendava mõjuga.

Teoreetiliste arvutuste järgi on see osa ppm-sse ümberarvutatuna mõnedel aatomitel näiteks: ^1H ca 18 ppm, ^{13}C ca 260 ppm, ^{31}P ca 960 ppm. Arvukama elektronkattega diamagneetilistel aatomitel ulatub diamagneetiline variestatus 10000 ja rohkema ppm-i.

Paramagneetiline osa on põhjustatud interaktsioonist naaberaatomite elektronkatetega (sidemed) molekulis ja paramagneetiline osa on positiivne, see tähendab, et erinevalt diamagneetilisest komponendist tugevdab paramagneetiline osa välist magnetvälja.

Tuuma keemiline nihe on seotud tema ja referentsaine varjestatustega:

$$\delta_{\text{aine}} = 10^6 (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{aine}})$$

TMR keemiline nihe, δ , ning vesinike keemiline nihe ($\delta(^1\text{H})$)

Keemiline nihe väljendab uuritava tuuma signaali sageduse suhtelist erinevust miljondikes osades standardtuuma signaali sagedusest. Seejuures on iga registreeritava tuuma jaoks kasutatel oma kokkulepeline standardaine-standardisignaali, mille suhtes antakse teiste signaalide keemilised nihked. Keemilise nihke väljendamiseks kasutatakse suurust **ppm**, ehk part per million, ehk siis miljondik osa.

$$\delta = 10^6 \cdot (\nu - \nu_s) / \nu_s$$

Kus ν on kirjeldatava signaali sagedus ja ν_s on referentssignaali sagedus. Sõltuvalt uuritavast tuumast (^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{31}P , ^{15}N , ^{19}F , jne.) on kasutatav referentssagedus erinev ja iga jaoks nendest on kokkuleppeliselt võetud kasutusele mingis kindlas ühendis sisalduvate vastavat tüüpi tuumade resonantssagedus. Näiteks süsinik- ja vesinikspektritel antakse keemilised nihked tetrametüülsilaani (TMS, ehk $(\text{Si}(\text{CH}_3)_4)$), vastavalt siis süsinike ja vesinike resonantssageduste suhtes. Standardühendi (näiteks TMS) keemiline nihe $\delta = 0$.

Keemiline nihe on otseselt seotud aatomituuma varjestatusega elektronkate poolt, seega, elektrontihedusega tuuma ümber. Samas, elektrontihedus on otselt sõltuv aatomi "ümbrusest" molekulis, ehk keemiliste sidemete iseloomust ja molekuli struktuurist mille koostises aatom asub. Seetõttu sõltubki keemiline nihe otseselt uuritava molekuli ehitusest ja omadustest.

Lisaks elektronkattest sõltuvusele sõltub keemiline nihe ka muudest sekundaarsetest, välise magnetvälja poolt molekulis indutseeritud lokaalsetest lisa magnetväljadest. Selliste lokaalse mõjuga magnetväljade allikateks võivad olla mitmesugused funktsionaalsed rühmad (aromaatsed tsüklid, mitmiksidemed, paramagneetilised aatomid, jms.).

Keemiline nihe ja keemiline ümbrus

Keemiline ümbrus ja sellega seotud keemiline nihe sõltuvad mitmetest asjaoludest:

Elektronegatiivsus:

a) asendaja elektronegatiivsus

Üheks oluliseks keemilist nihet mõjustavaks faktoriks on vaadeldava aatomiga seotud asendajate elektronegatiivsus. Mida suurem on asendaja või asendajate elektronegatiivsus seda suuremal määral on aatom deekraneeritud ja seda suurem on tema keemiline nihe.

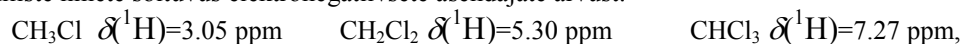
Tabel Metaani ning tema monoasendatud derivaatide ^1H keemiliste nihete ($\delta(^1\text{H})$) sõltuvus asendaja elektronegatiivsusest.

asendaja X	Li	R ₃ Si	H	CH ₃	NH ₂	OH	I	Br	Cl	F	COOH	NO ₂
$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	-1	0	0.4	0.8	2.36	3.38	2.16	2.70	3.05	4.25	2.08	4.33
asendaja elektronegatiivsus E	1.0	1.8 (Si)	2.1	2.5 (C)	3.0 (N)	3.5 (O)	2.5	2.8	3	4		

b) asendajate arv

Mida rohkem on elektronegatiivseid asendajaid seotud vaadeldava aatomiga, seda suurem on tema keemiline nihe.

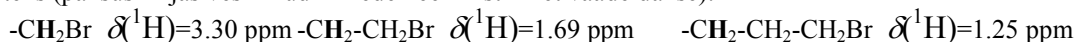
^1H keemiliste nihete sõltuvus elektronegatiivsete asendajate arvust:



c) asendaja(te) kaugus

Mida lähemal ühendis asub elektronegatiivne asendaja vaadeldavale aatomile seda suurem on tema mõju selle keemilisele nihkele.

Näiteks (paksus kirjas vesinikud millede keemilist nihet vaadeldakse):



Hübridisatsioon

Vesiniku aatomi keemiline nihe sõltub oluliselt süsiniku aatomi hübridisatsiooniastmest millega ta on seotud:

a) küllastatud, ehk sp^3 süsinikega seotud vesinikud.

Kui läheduses ei paikne tugevalt elektronegatiivseid asendusühmi, siis vesinike keemiline nihe jääb

vahemikku $0 < \delta(^1\text{H}) < 2 \text{ ppm}$

$-\text{CH}_3$ $\delta(^1\text{H})$ ca 1 ppm

$-\text{CH}_2$ $\delta(^1\text{H})$ ca 1.2...1.4 ppm

$>\text{CH}-$ $\delta(^1\text{H})$ ca 1.5 ppm

b) kaksiksideme süsinike vesinikud, ehk sp^2

$=\text{CH}_2$ ja $=\text{CH}-$ vesinikud, $\delta(^1\text{H})= 4.5...7 \text{ ppm}$

arüültuumaga seotud vesinikud $\delta(^1\text{H})= 7...8 \text{ ppm}$

aldehüüdsed vesinikud $-\text{HC}=\text{O}$, $\delta(^1\text{H}) > 9 \text{ ppm}$

c) kolmiksideme süsinikuga seotud vesinikud, ehk sp

$\equiv\text{CH}$ vesinikud, $\delta(^1\text{H}) = 2...3 \text{ ppm}$

Liikuvad (happelised) ja vahetuses osalevad prootonid

karboksüülhapped RCOOH 10...12

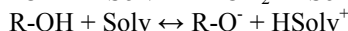
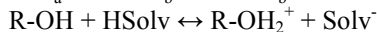
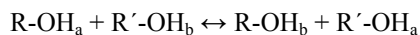
fenoolid ArOH 6...11

alkoholid ROH 1...6

amiinid RNH_2 3...6

amiidid RCONH_2 6...9

Seda tüüpi ühendites on side vesiniku ja elektronegatiivse aatomi vahel tugevalt polaarne ning seetõttu nõrk. Sidet moodustav elektronpaar on nihutatud elektronegatiivse aatomi suunas ja vesiniku aatom, ehk siis prooton on nõrgalt seotud molekuliga ning on võimeline andma vesiniksidet teiste aatomite vabade elektronpaaridega ja kohavahetuseks teiste liikuvate vesinikega. Kuna liikuvate vesinike varjestatus sõltub oluliselt tekkivate vesiniksidemete tugevusest ehk püsivusest, siis varieerub nende keemiline laiaades piirides ning sõltub suuresti nii keskkonna temperatuurist kui ka lahuse kontsentratsioonist ning lahusti omadustest. Näitena mõningad võimalused:



Kui lahusti molekulid ei anna vesiniksidet, siis sõltub liikuvate vesinike keemiline nihe nende autoassotsiatsiooni võimalusest ja ulatusest. Näiteks alkoholi väga lahja lahuse korral aprotoonses solvendis on kõik alkoholi molekulid üksteisest enamiku ajast eraldatud solvendi molekulide poolt ja nendevaheline autoassotsiatsioon väga vähenenud. Sellises olukorras $-\text{OH}$ rühmad ei oma vesiniksidemeid ja nende prootonite keemiline nihe on suhteliselt väike. Kui aga lahuse kontsentratsiooni tõsta, siis solvaadi molekulide vaheline solvendikiht kaob ja alkoholi molekulid assotsiatseeruvad vesiniksidemete moodustumise kaudu. Selle tulemusel $-\text{OH}$ vesinike keemiline nihe spektris kasvab oluliselt. Kuna assotsiatsiooni ulatus sõltub nii temperatuurist kui ka kontsentratsioonist, siis on $-\text{OH}$ rühma ^1H keemiline nihe samuti sõltuv samadest faktoritest.

Tabel Vesiniku ^1H keemiline nihe ($\delta(^1\text{H})$) ühendites ($\delta_{TMS}=0$)

	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Enoolid C-O-H••O-C-	←—————											
Karboksüülhapped	←—————											
Fenoolid-OH	←—————→											
Aldehüüdid	—————											
Heteroaromaatika	—————											
Aromaatika	—————											
Amiidid	←—————→											
Alkeenid	—————											
Atsetaalid	—————											
Eetrid	—————											
Amiinid	←—————→											
Alküünid	—————											
Alküül-OH	←—————→											
CH ₃ -O-	—————											
CH ₃ -N-	—————											
CH ₃ -S-	—————											
C-CH ₂ -C	—————											
-C-CH ₃	—————											
Metall-CH ₃	—————→											
Tsüklopropanid	—————→											

Süsinike ^{13}C keemiline nihe ($\delta(^{13}\text{C})$)

Võrrelduna vesinikega on süsinike keemiliste nihete skaala üle kümne korra laiem (umbes 220 ppm). Seejuures on süsinike spektrijoonte laius enamvähem sama või vahel isegi mõnevõrra väiksem kui vesinike joontel. Tingituna nendest asjaoludest on süsiniku spekter ülevaatlikum ja informatsioon üksikute süsinike kohta hõlpsamini kättesaadav. Seetõttu kehtib süsinikspektrite osas nn "rusikareegel", et sümmeetria puudumisel võrdub piikide arv spektris süsinike arvuga molekulis. Samuti, annavad asendusrühmade mõju aditiivsusprintsibil põhinevad empiirilised keemilise nihke arvutusmeetodid siin paremaid tulemusi.

Kuna süsiniktuumade relaksatsioon on suhteliselt aeglane ja selle kiirus laiades piirides varieeruv, siis **süsinikspekter pole üldjuhul kvantitatiivne**. See tähendab, et signaalide-piikide pindalad ei peegelda üheselt signaali andvate tuumade hulka. Samas annab süsiniktuumade erinev relaksatsioonikiirus sageli võimaluse nende "äratundmiseks" spektrijoonte laiuse ning kõrguse, ehk siis intensiivsuse kaudu. Nimelt, kui näiteks süsinikuga pole otseselt seotud vesinikaatomeid, siis on tema relaksatsioonikiirus tunduvalt väiksem kui vesinikega seotud süsiniktuumadel. Seetõttu jäävad vastavad signaalid spektris vähemintensiivseks ja eristuvad selgelt ülejäänutest, mis omakorda lihtsustab oluliselt spektri analüüsimist. Sarnaselt vesinikega sõltub ka süsinike keemiline nihe asendajate arvust ning elektronegatiivsusest, kuid lisaks mängib süsiniku keemilise nihke kujundamisel suurt osa tema hübridisatsioon, sp , sp^2 või sp^3 .

Orienteeruvad süsiniku keemiliste nihete ($\delta(^{13}\text{C})$) vahemikud ühendites (ppm TMS-i suhtes)

Alkaanid (5...50)

Tsüklopropanid	0...8
Tsükloalkanid	5...25
R-CH ₃	5...20
R ₂ -CH-R	22...45
R ₃ -C-R	28...50

Eetrid (50...80)

CH ₃ -O	45...60
RCH ₂ -O	42...70
R ₂ -CH-O	65...77
R ₃ -C-O	70...83

Halogeniidid (10...70)

CH ₃ -X	5...25
R-CH ₂ -X	5...38
R ₂ -CH-X	30...62
R ₃ -C-X	35...75

Küllastamata ühendid

Aromaatsed	110...150
Alkeenid	100...143
Alküünid	75...95

Amiinid (10...70)

CH ₃ -N	10...45
R-CH ₂ -N	45...55
R ₂ -CH-N	50...70
R ₃ -C-N	60...75

Karbonüülsed süsinikud (160...220)

R-CO-OR	160...177
R-COOH	162...183
R-CHO	185...205
R-CO-R	190...220

Süsinikud seotud mitmesuguste heteroatomitega

R-CH ₂ -S	22...42	R-CH ₂ -P	10...25
Ar-P	120...130	Ar-N	130...138
Ar-O	130...150	R-CN	118...123

TMR keemiliste nihete arvutamine

TMR keemiline nihe on teatud täpsuse piires arvutatav, seda nii empiiriliselt, kui väiksemate molekulide korral ka teoreetilisi, kvantkeemilisi arvutusmeetodeid rakendades.

Empiiriline TMR keemilise nihke arvutamine

Empiiriliste arvutusmeetodite aluseks on TMR keemilise nihke aditiivsuse printsiip. See tähendab, et igal üksikul rühmal ehk molekuli fragmendil on oma kindel fikseeritud mõju naaberaatomite TMR keemilisele nihkele. Selle mõju suurus sõltub vaadeldava rühma paiknemisest arvutatava aatomituuma suhtes (tuuma ja mõjutava rühma vaheliste keemiliste sidemete arv ning nende ruumiline paigutus), aga samuti teatud määral teiste asendusrühmade arvust ja paiknemisest molekulis (steerilised ja konjugatiivsed efektid). Empiirilised meetodid erinevad üksteisest eelkõige arvutuste aluse, st. lähteoleku ehk ühendi valiku poolest ja selle poolest, milliseid lisamõjusid ning millisel määral arvutuses arvestatakse.

Lähteoleku-ühendi valikul on mitmeid võimalusi. Arvutuse käigus võib iga aatomit või fragmenti antud molekulis vaadelda eraldi, ning leida ülejäänud molekuli osade mõju antud üksikaatomile või fragmendile. Samas, aga võib lähtuda ka teisest, arvutatava molekuliga sarnasest lähteühendist-molekulist ja selle keemilistest nihetest, ning leida nende molekulide erinevust põhjustava asendaja või asendajate mõju lähteühendi keemilistele nihetele.

Kõige lihtsama arvutusmeetodi korral lähtutakse iga arvutatava aatomi korral lihtsaimast lähteühendist, mis näiteks süsiniku korral on sõltuvalt hübriidsatsioonist kas metaan, eteen, etüün, benseen, vms. Arvutus seisneb lähteühendi eksperimentaalsele keemilisele nihkele temaga seotud asendurühmade mõju liitmises. Steerikat ei arvestata, või arvestatakse minimaalselt.

$$\delta_A = \delta_M + \sum_k \alpha + \sum_l \beta + \sum_m \gamma + \dots$$

kus δ_m on mudelühendi tuuma keemiline nihe ja α , β , γ , on asendajate toime inkrementid (ppm) vastavates positsioonides.

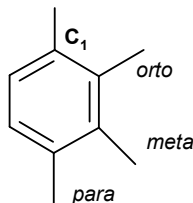
Sõltuvalt ühendi tüübist inkrementide tähised erinevates positsioonides järgnevatel tabelites:

Alkaanid: α , β , γ , δ ja tüüp prim-, sec-, tert- (vastavalt: primaarne, sekundaarne ja tertsiaarne süsinik)

Alkeenid: α , β , α' , β' ja *cis*-, *trans*-, *gem*-

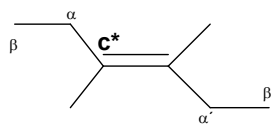
Benseenid: *ipso*-, *orto*-, *meta*-, *para*-

Asendajate mõju benseeni tuuma ^{13}C keemilisele nihkele ($\delta \text{C}_6\text{H}_6=128.5 \text{ ppm}$)



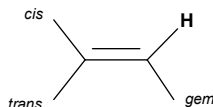
Asendaja (-R)	$\text{C}_{(1)}$ (ipso-)	orto-	meta-	para-
H	0	0	0	0
-CH ₃	9.2	0.7	-0.1	-3.1
-CH ₂ CH ₃	15.6	-0.5	0	-2.7
-CH(CH ₃) ₂	20.2	-2.5	0.1	-2.4
-C(CH ₃) ₃	22.4	-3.1	-0.1	-2.9
-CF ₃	2.5	-3.2	0.3	3.3
-Ph (fenüül)	13.1	-1.1	0.4	-1
-CH=CH ₂	9.5	-2.0	0.2	-0.5
-C≡CH	-6.1	3.8	0.4	-0.2
-CH ₂ OH	12	-1	0	-1
-COOH	2.1	1.5	0	5.1
-COONa	8.4	0.5	-0.5	2.2
-COOCH ₃	2.0	1.2	-0.1	4.3
-CHO	8.4	1.2	0.5	5.7
-COCH ₃	8.9	0.1	-0.1	4.4
-CH ₂ Cl	9.1	0	0.2	-0.2
-CH ₂ Br	9.2	0.1	0.4	-0.3
-CN	-15.4	3.6	0.6	3.9
-OH	26.9	-12.8	1.4	-7.4
-ONa	39.6	-8.2	1.9	-13.6
-O ⁻ (THF-s)	36	-11	0.1	-14
-OCH ₃	31.4	-14.4	1.0	-7.7
-O(CO)CH ₃	22.4	-7.1	0.4	-3.2
-NH ₂	18.2	-13.4	0.8	-10.0
-NH ₃ ⁺	2	-5	2.2	0.5
-NH ⁻ (THF-s)	29	-15	-1.5	-29
-N(CH ₃) ₂	22.5	-15.4	0.9	-11.5
-NO ₂	19.9	-4.9	0.9	6.1
-N=P(NR) ₃ (THF-s)	25	-7	-0.2	-16
-NH ⁺ =P(NR) ₃ (THF-s)	10	-10	1	-6.5
-F	34.8	-13.0	1.6	-4.4
-Cl	6.3	0.4	1.4	-1.9
-Br	-5.8	3.2	1.6	-1.6
-I	-34.1	8.9	1.6	-1.1

Alkeenide ^{13}C keemiliste nihete arvutamine ($\delta \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 = 123.3 \text{ ppm}$)



Asendaja (-R)	β	α	α'	β'
$-\text{CH}_3$ (CH ₂ , CH, C)		10.6	-7.9	
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		15.5	-9.7	
$-\text{CN}$		-16	15	
$-\text{COOH}$		4.2	8.9	
$-\text{COOR}$		6	7	
$-\text{CHO}$		13	13	
$-\text{COCH}_3$		15	6	
$-\text{C}=\text{CH}_2$		13.6	-7.0	
$-\text{Ph}$ (fenüül)		12.5	-11	
$-\text{OH}$	6	-	-	-1
$-\text{OCH}_3, -\text{OR}$	2	29	-39	-1
$-\text{O}(\text{CO})\text{CH}_3$		18.4	-26.7	
$-\text{OAc}$		18	-27	
$-\text{NO}_2$		22.3	-0.9	
$-\text{F}$		24.9	-34.3	
$-\text{Cl}$	-1	2.6	-6.1	2
$-\text{Br}$	0	-7.9	-1.4	2
$-\text{I}$		-38.1	7.0	

Asendajate mõju kaksiksideme vesinike ^1H keemilisele nihkele ($\delta \text{C}_2\text{H}_4=5.28\text{ppm}$)

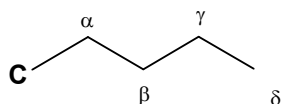


Asendaja (-R)	gem-	cis-	trans-
$-\text{CH}_3, -\text{R}$	0.44	-0.26	-0.26
$-\text{CH}=\text{CH}_2$ (konjugeeritud)	1.26	0.08	-0.01
$-\text{COOH}$ (konjugeeritud)	0.69	0.97	0.39
$-\text{Ph}$	1.25	0.37	-0.10
$-\text{OR}$	1.18	-1.06	-1.28
$-\text{O}(\text{CO})\text{CH}_3$	2.09	-0.40	-0.67
$-\text{NR}_2$	0.69	-1.19	-1.31
$-\text{NO}_2$	1.84	1.29	0.59
$-\text{F}$	1.51	-0.43	-1.05
$-\text{Cl}$	1.00	0.19	0.03
$-\text{Br}$	1.04	0.40	0.55
$-\text{I}$	1.11	0.78	0.85

Vaata

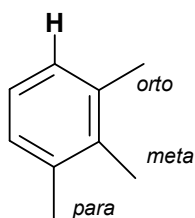
H. Firebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH, 1991

Alkaanide ^{13}C keemiliste nihete arvutamine ($\delta \text{CH}_4 = -2.1\text{ppm}$ vahel kasutatakse -2.3)



Asendaja (-R)		α		β	γ	δ
	prim-	sec-	tert-	prim-	sec-(tert-)	
-D (deuteron)	-0.4			-0.12		-0.02
-D ₂	-0.7			-0.24		-0.08
-D ₃	-0.9			-0.36		-0.16
-CH ₃ (CH ₂ , CH, C)	9.1	6	3	9.4		0.3
-CH=CH ₂	22.3	16	12	6.9		0.2
-C≡CH	4.5			5.5		-3.5
-COOH	20.8	16	13	2.7	2	-2.3
-COOR	20	17	13	3	2	-2
-COR	30	24	17	1	1	-2
-CHO	31.9	24	17	0.7		-2.3
-COCl	33	28			2	
-COCH ₃	30.9	24		2.3		-0.9
-CN	3.6	1		2.0	3	-3.1
-OH	48.3	45	40	10.2	8	-5.8
-OR	58.0	51	17	8.1	5	-4.7
-O(CO)CH ₃	51.1	50	45	7.1		-4.8
-O(CO)R	51	45		6	5	-3
-Ph (fenüül)	22.3	17	11	8.6	7	-2.3
-NH ₂	28.6	24	18	11.5	10	-4.9
-NH ₃ ⁺	26	24		8	6	-5
-NHR	37	31		8	6	-4
-NR ₂	42			6		-3
-NO ₂	64.5	57		3.1	4	-4.7
-F	70.1	63		7.8	6	-4
-Cl	31.2	32	42	10.5	10	-4.6
-Br	20.0	28	37	10.6	10	-3.1
-I	-6.0	4		11.3	12	-1.0
-Li	-1.9			6.8		6.3
-Mg	-6.6			6.1		5.5
-SH	11.1	11		12	11	-2.9
-SR	20			7		-3

Asendajate mõju benseeni tuuma ^1H keemilisele nihkele ($\delta \text{C}_6\text{H}_6=7.27 \text{ ppm}$)

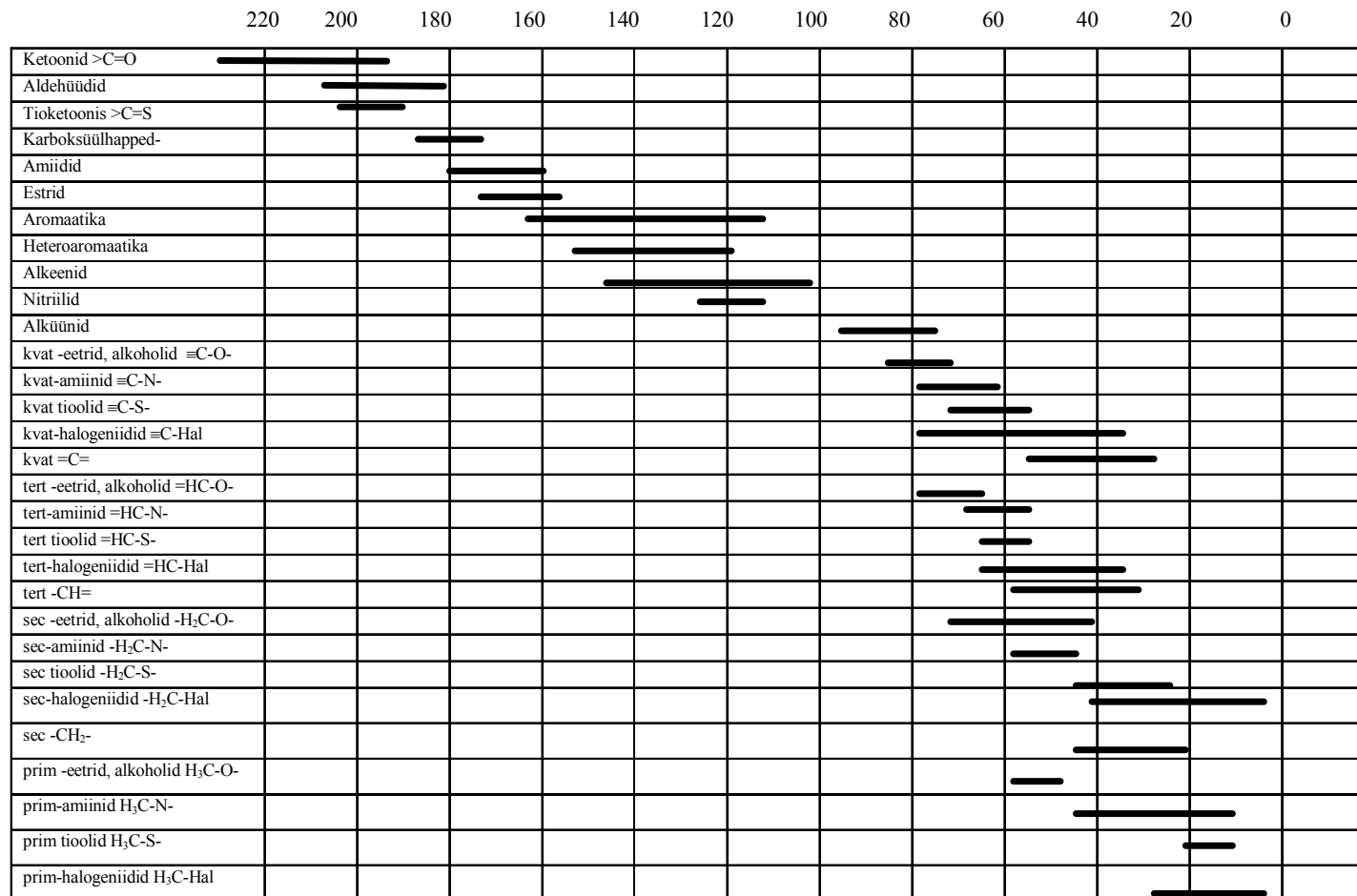


Asendaja (-R)	orto-	meta-	Para-
-CH ₃ , -R	-0.17	-0.09	-0.18
-CH ₂ CH ₃	-0.15	-0.06	-0.18
-CH=CH ₂	0.2	0.2	0.2
-CONH ₂	0.5	0.2	0.2
-COOCH ₃	0.74	0.07	0.20
-COOH, -COOR	0.8	0.15	0.2
-CHO	0.58	0.21	0.27
-COCH ₃	0.64	0.09	0.3
-COR	0.6	0.3	0.3
-Ph	0.18	0.0	0.08
-CN	0.3	0.3	0.3
-OH	-0.50	-0.14	-0.4
-OCH ₃	-0.43	-0.09	-0.37
-OR	-0.2	-0.2	-0.2
-O(CO)R	-0.2	-0.1	-0.2
-O(CO)CH ₃	-0.21	-0.02	0.0
-NH ₂ , -NHR	-0.75	-0.24	-0.63
-NH ₃ ⁺	0.4	0.2	0.2
-N(CH ₃) ₂	-0.60	-0.10	-0.62
-NO ₂	0.95	0.17	0.33
-N=P(pyrr) ₃	-0.7	-0.3	-0.8
-NHCOR	0.4	-0.2	-0.3
-SO ₃ H, -SO ₂ Cl, -SO ₂ NH ₂ , jne.	0.4	0.1	0.1
-SR	0.1	-0.1	-0.2
-F	-0.30	-0.02	-0.22
-Cl	0.02	-0.06	-0.04
-Br	0.22	-0.13	-0.03
-I	0.40	-0.26	-0.03

Vaata:

H. Firebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH, 1991

W. Kemp, *Organic spectroscopy*, 1991.



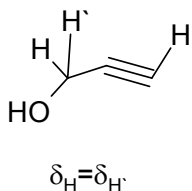
Tabel... Süsinike ¹³C keemiline nihe (δ(¹³C)) ühendites (δ_{TMS}=0)

Keemiline ekvivalentsus

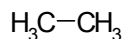
Sõltuvalt molekuli ehitusest võib selles esineda teatud sümmeetriat ja sellest tulenevalt erinevate aatomituumade ekvivalentsust. Kui kahe aatomi keemilised ümbrused ning sellest lähtuvalt ka nende keemilised nihked on võrdsed, siis nimetatakse neid aatomeid **keemiliselt ekvivalentseteks**.

Keemiliselt on ekvivalentsed aatomid, mis ühtivad üksteisega sümmeetriateisenduste kaudu. Sümmeetriateisendusteks on peegeldus läbi sümmeetriatsentri või sümmeetriatasandi või sümmeetriateljje ümber pöörlemine (näiteks kiire rotatsioon keemilise sideme ümber).

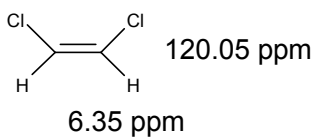
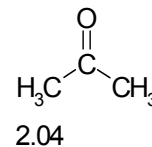
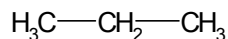
Keemiliselt ekvivalentsed aatomid võivad olla magneetiliselt mitteekvivalentsed.



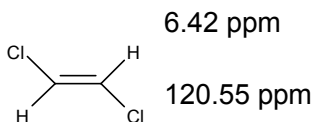
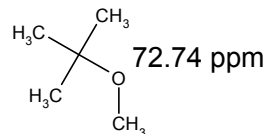
-2.1



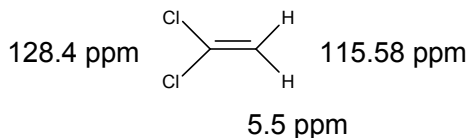
0.9



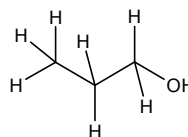
^1H : 1.2 ppm
 ^{13}C : 26.98 ppm



^1H : 3.2 ppm
 ^{13}C : 49.43 ppm



^1H : 0.92; 1.58; 3.18; 3.55 ppm



^{13}C : 10.2; 25.84; 64.36 ppm

Magneetiliselt on ekvivalentsed tuumad mis vastavad kahele järgnevatele tingimustele:

- on keemiliselt omavahel ekvivalentsed
- nende spinn-spinn vastasmõju kõigi ülejäänud tuumadega spinsüsteemis on ühesugune.

Spinn-spinn vastasmõju (J-scalar coupling) ja spektrijoonte lõhenemine

Spinn-spinn vastasmõju toimib aatomite vaheliste keemiliste sidemete vahendusel molekulis.

Sõltuvalt sellest, milline tuumade spinnide konfiguratsioon (orientatsioon) on madalaima energiaga võib spinn-spinn vastasmõju konstant (J), olla kas positiivse või negatiivse väärtusega. Kui madalaim energia vastab interakteeruvate tuumaspinnide antiparalleelsele orientatsioonile, siis loetakse **J** positiivseks, kui aga madalaim energia vastab spinnide paralleelsele orientatsioonile, siis on **J** negatiivne.

Spinn-spinn vastasmõju mõõdetakse hertsides (Hz) ja tähistatakse **J**-ga. Sageli lisatakse tähisele veel lisaindeksid. Näiteks: ${}^3J_{H1-H2}$, kus eesmisel ülaindeksil antakse keemiliste sidemete arv interakteeruvate tuumade vahel, tagumisel alaindeksil sisaldub aga detailsem informatsioon interakteeruvate aatomite kohta.

Spinn-spinn vastasmõju põhjustab spektrijoonte lõhenemist spektris.

Spinn-spinn vastasmõju tugevus (spinn-spinn vastasmõju konstandi väärtus, ehk siis lõhenemise suurus) ei sõltu välise magnetvälja tugevusest, vaid sõltub interakteeruvatest tuumadest, keemiliste sidemete iseloomust ja omadustest, ning sidemete vahelistest nurkadest.

Kui spektrist leiame vajalike multiplleti komponentide keemilised nihked (näiteks: δ_a ja δ_b , kus $\delta_a > \delta_b$), siis tuleb J väärtuse leidmiseks teha järgmine arvutus:

$$J = (\delta_a - \delta_b)\nu$$

Kus ν on vastava tuuma resonantssagedus **megahertsides (MHz)**

Spektrijoone multiplletsus

Kui tuum on spinn-spinn vastasmõjus **n** ekvivalentse aatomiga mille spinkvantarv on I, siis kokku on erinevaid spinnolekuid $2nI+1$ tükki ja signaal lõheneb samaks arvuks joonteks.

Spinn-spinn lõhenemine on spektris näha vaid juhul, kui lõhestava tuuma spinnoleku eluiga (τ , (s)) on piisavalt pikk võrrelduna lõhenemise suurusega (J, (Hz)):

$$\tau > 1/J$$

Näiteks J=7 Hz korral peab τ olema suurem kui 0.14 s.

Tuumadel, mille spinnkvantarv $I > 1/2$, on olemas ka kvadrupolmoment, mis põhjustab kiiret tuumade relaksatsiooni ning sellest tuleneb ka nende väike τ . Seetõttu, nende tuumade lõhenemisi spektris enamasti ei näe (väljaarvatud 2H , mille kvadrupolmoment on väike ja relaksatsioon suhteliselt aeglane) ning samuti põhjustab nende kiire relaksatsioon spektrijoonte laienemist.

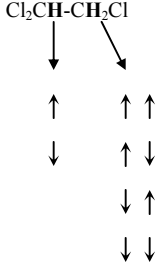
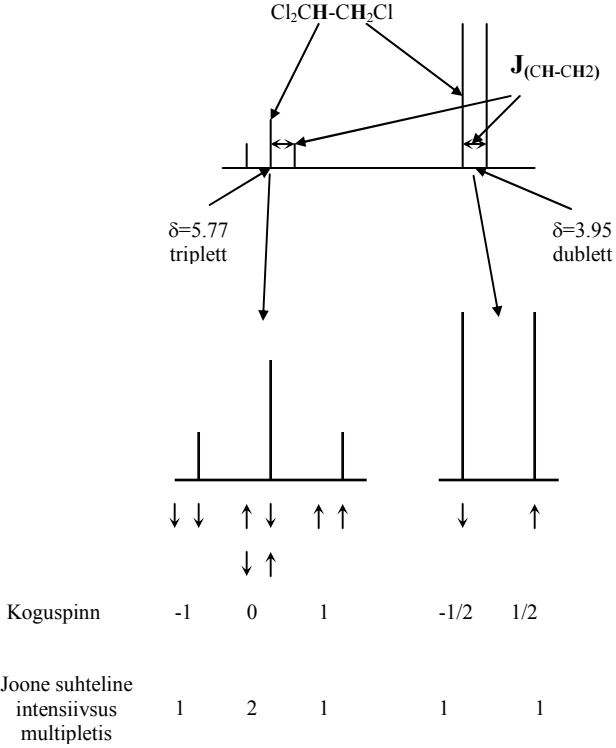
${}^{14}N$, ${}^{35}Cl$ ja ${}^{37}Cl$, ${}^{87}Br$, jne., poolt lõhenemist tavaliselt näha pole.

Vesinike võimalikud spinnüleminekul

$$M = n + 1 \text{ kui } I=1/2$$

$$M = 2nI + 1$$

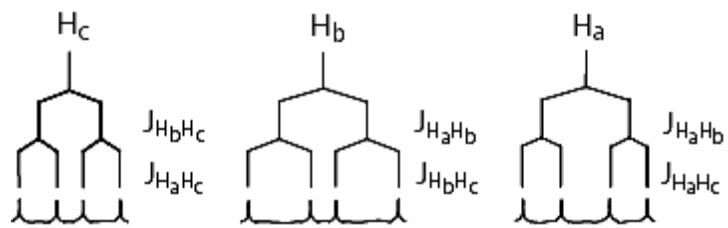
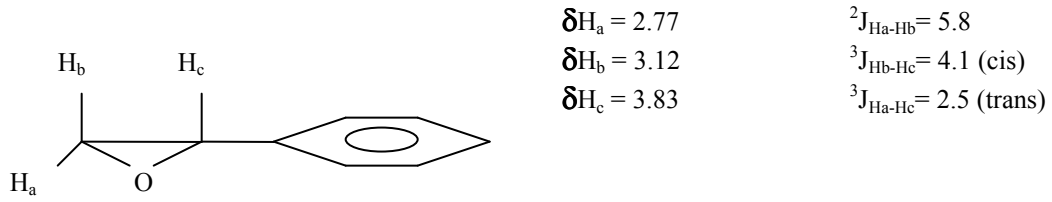
n on naabervesinike arv



Pascal'i kolmnurk (intensiivsused multiplētis)

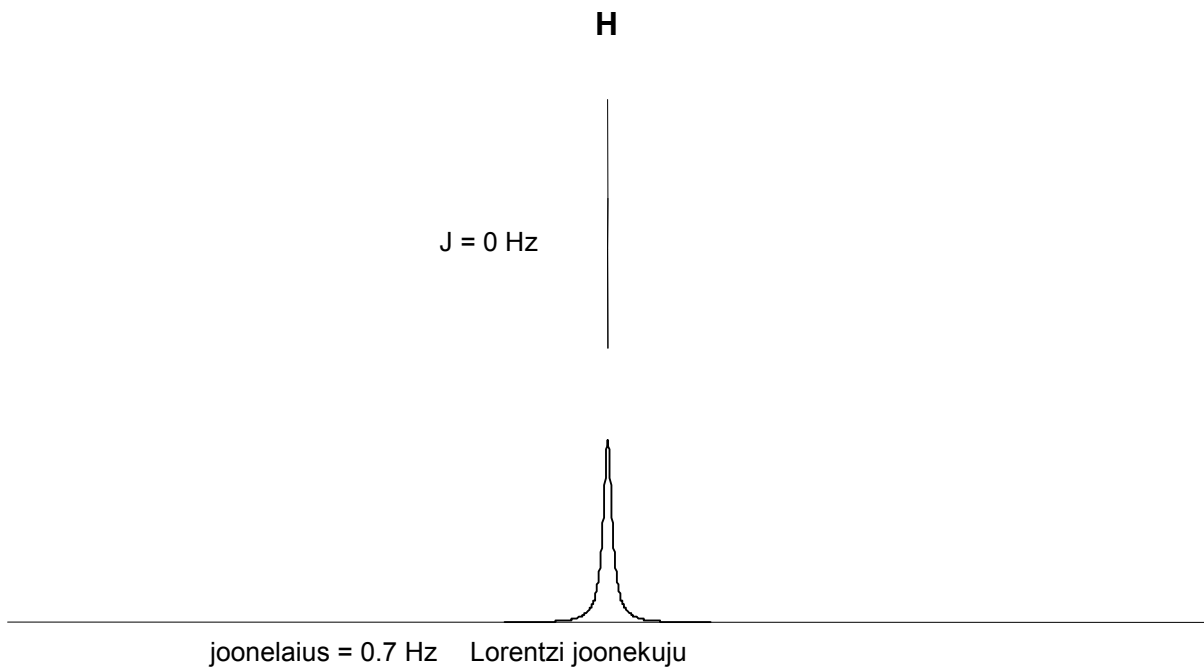
				singlett					1									
				dublett		1		1										
				triplett		1		2		1								
				kvartett		1		3		3		1						
				kvintett		1		4		6		4		1				
				sektett		1		5		10		10		5		1		
				septett		1		6		15		20		15		6		1

Lõhenemise skeem

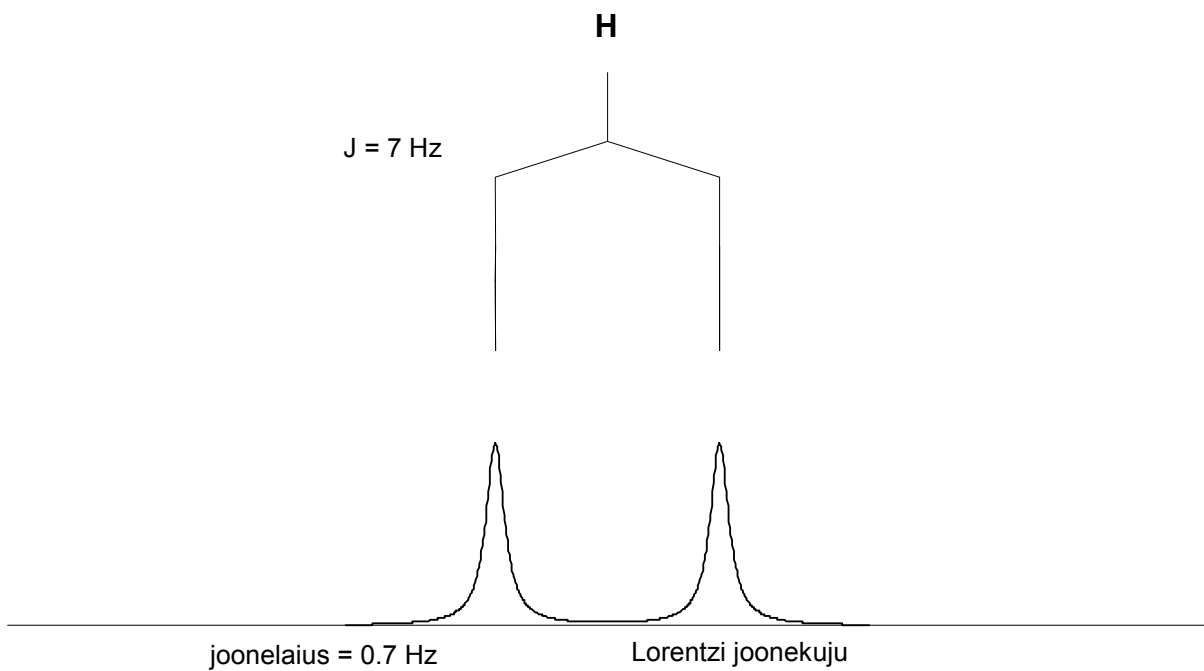


Mõningaid tüüpilisemaid multiplette

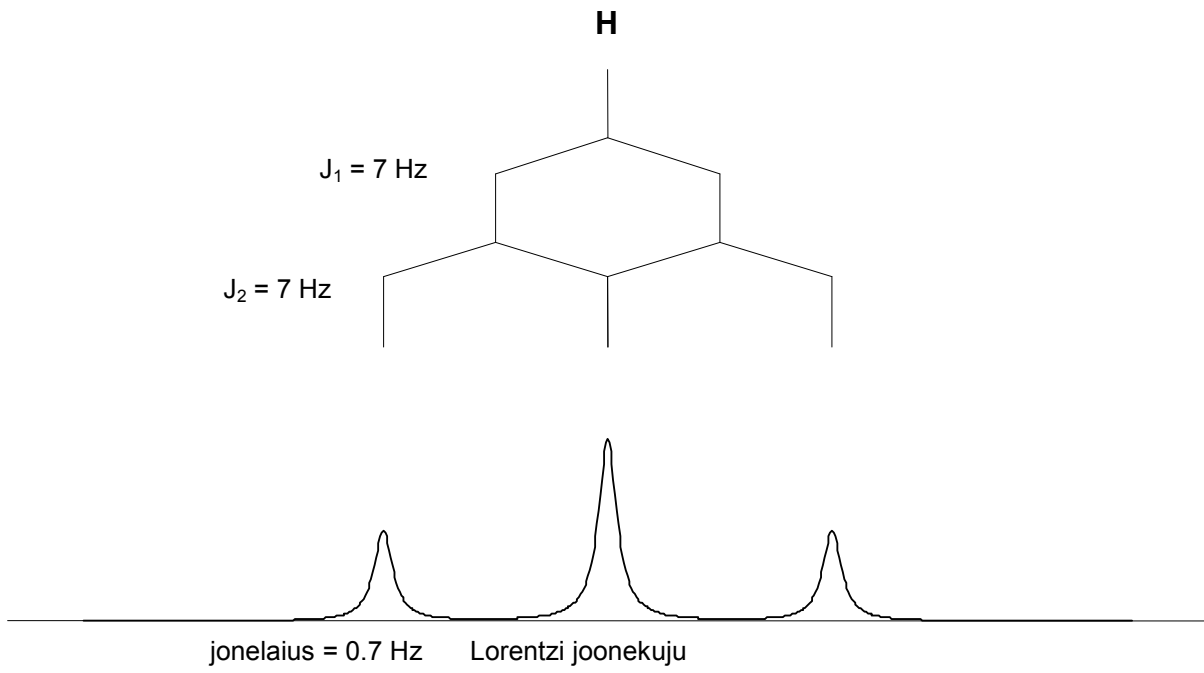
1. Singlett, tähis: **s**



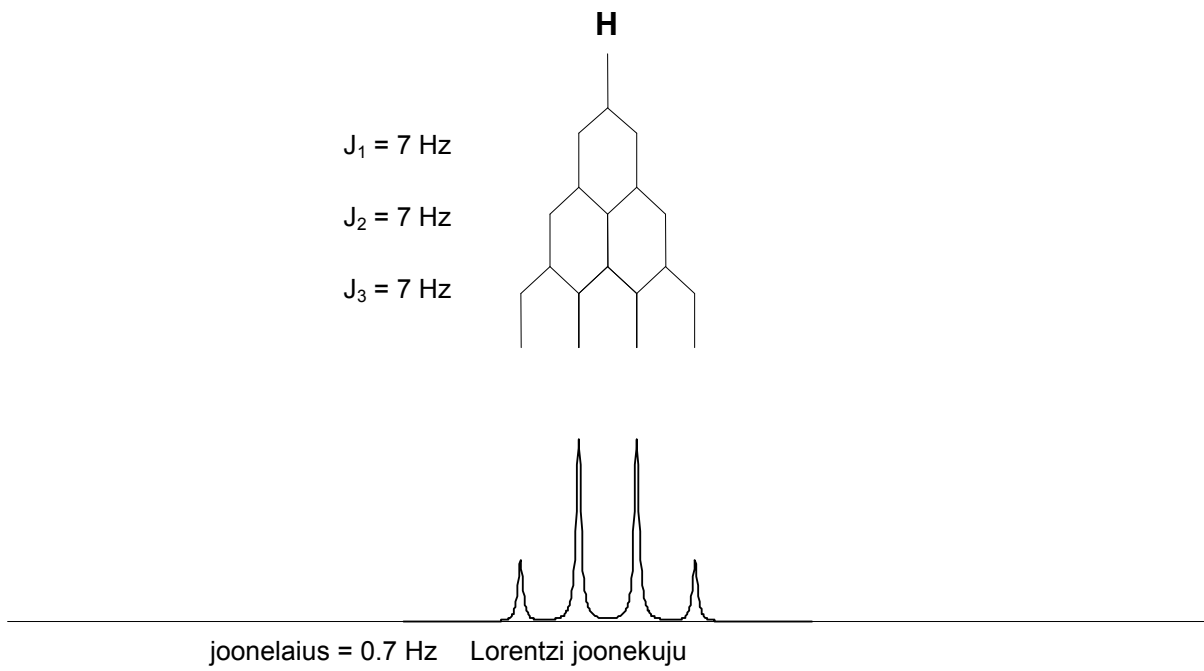
2. Dublett, tähis: **d**



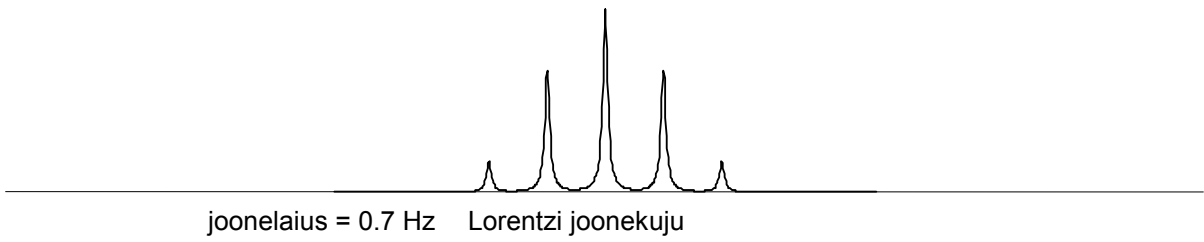
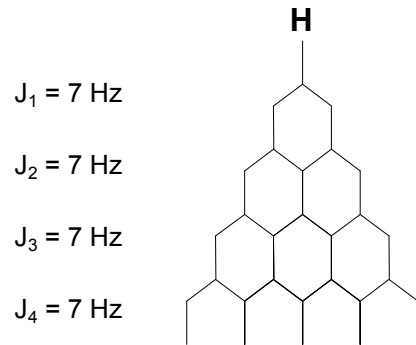
3. Triplett, tähis: **t**



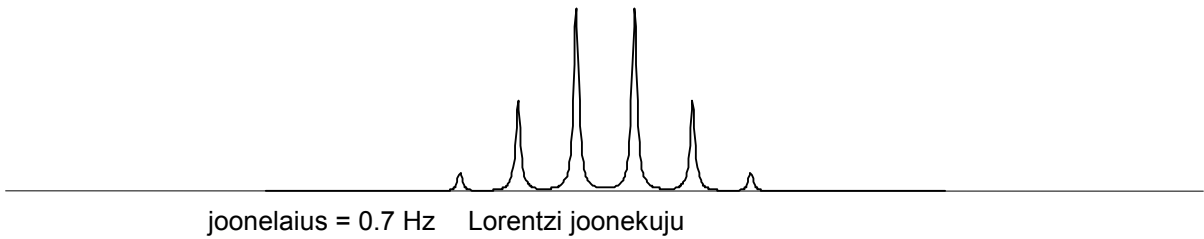
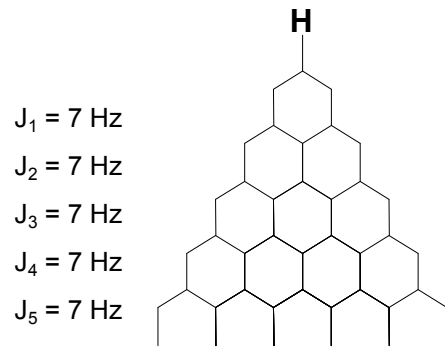
4. Kvartett, tähis: **q**



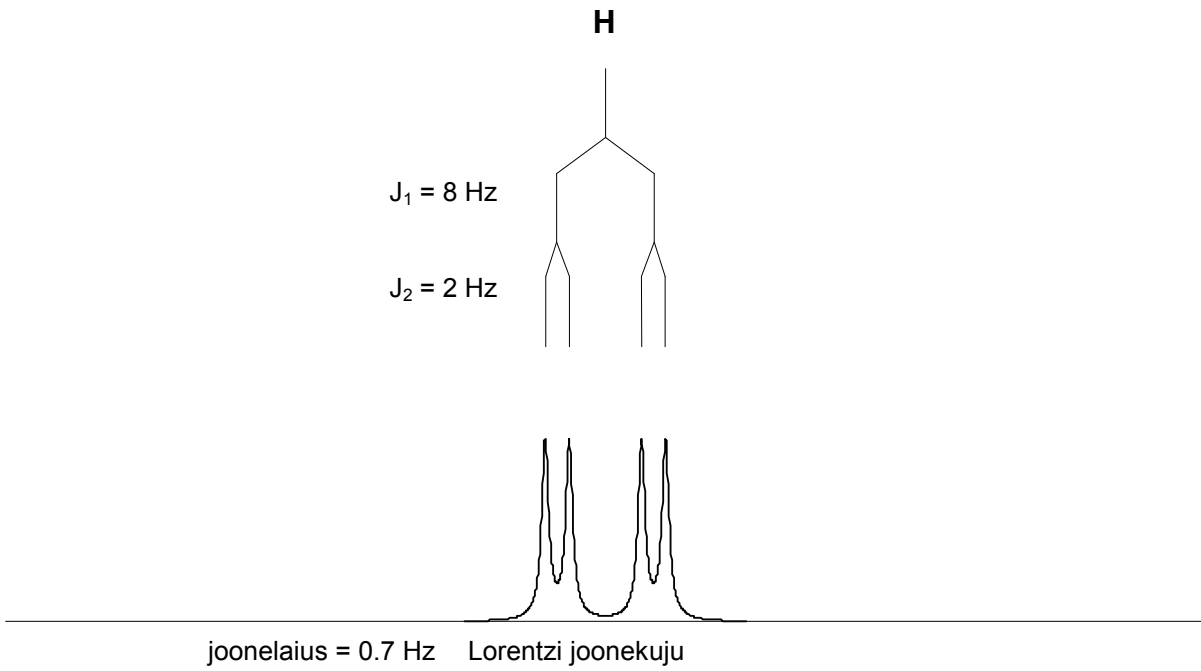
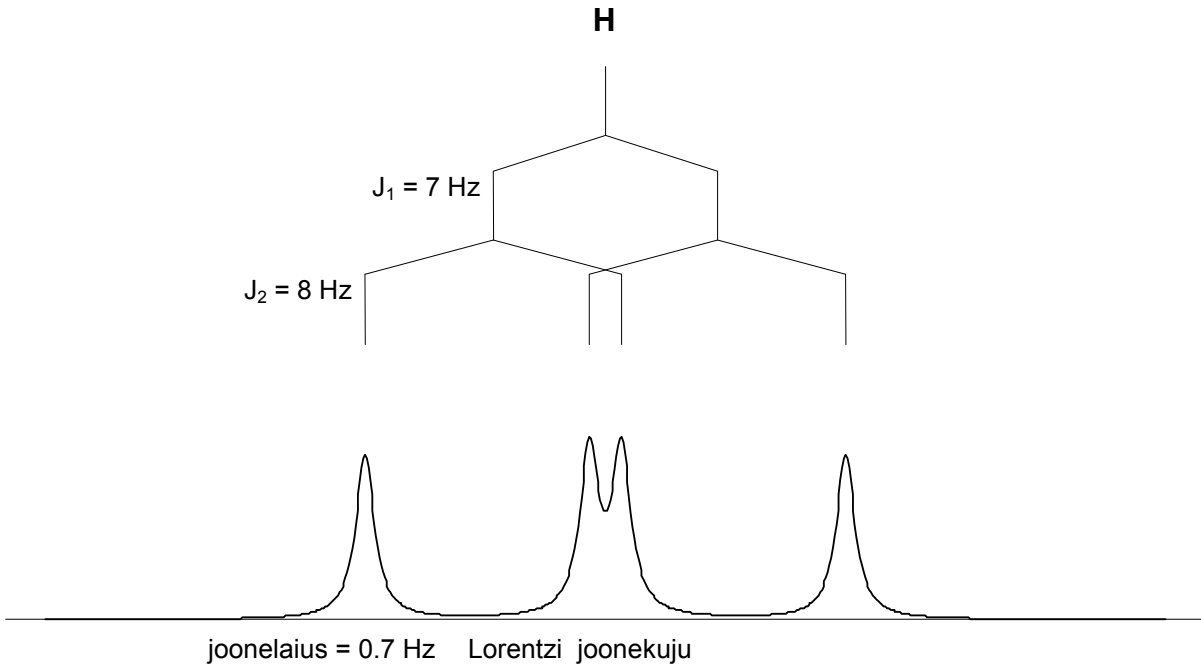
5. Kvintett, tähis: **quintet, qn (qui)**



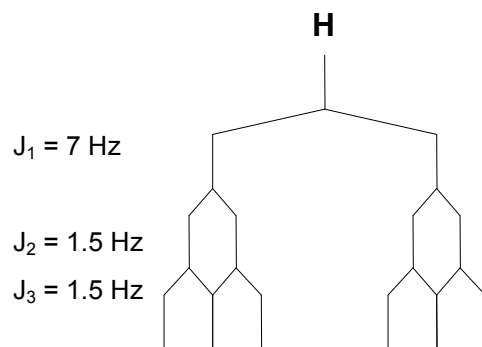
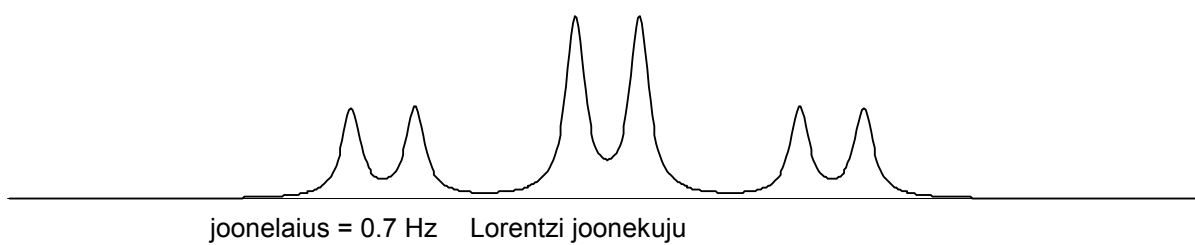
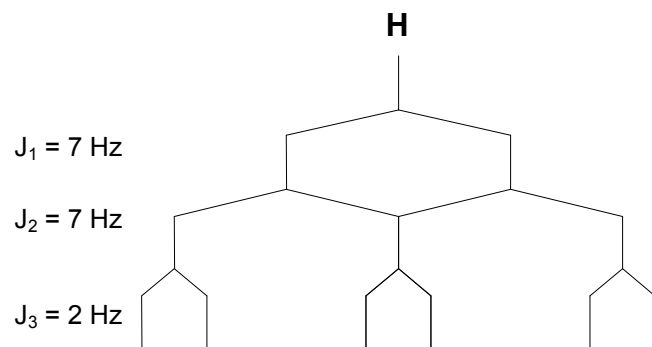
6. Sekstett, tähis: **sextet, sxt**

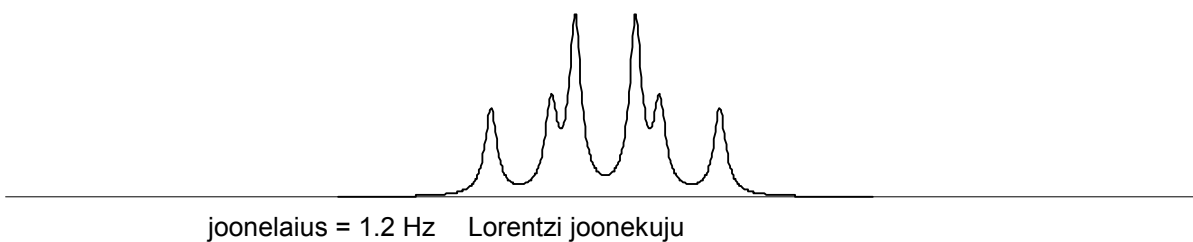
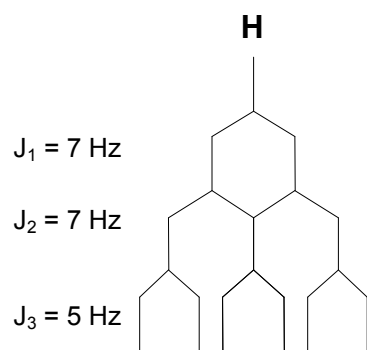


7. Topeltdublett, tähis: **dd**

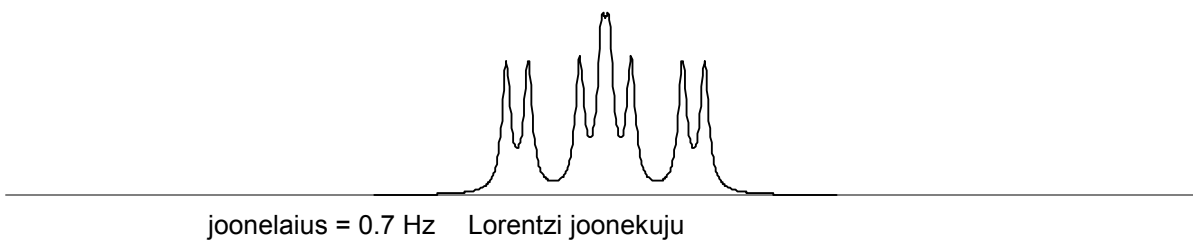
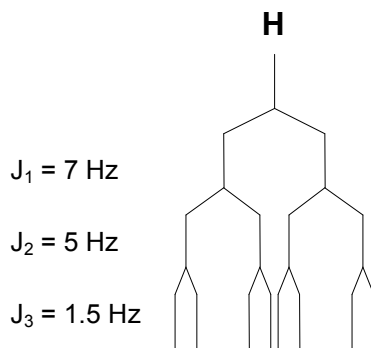


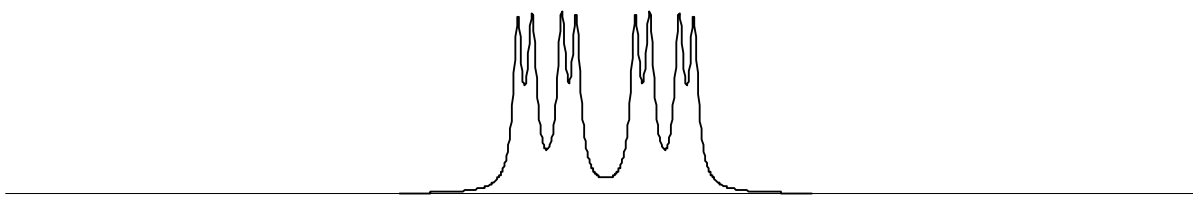
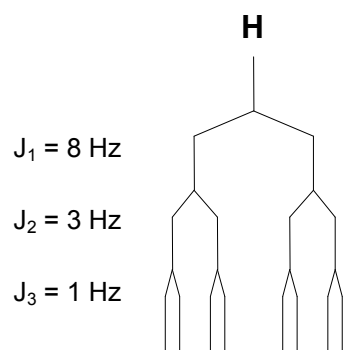
8. Topelttriplt, tähis: **dt**





9. Topelt-topeltdublett, tähis: **ddd**



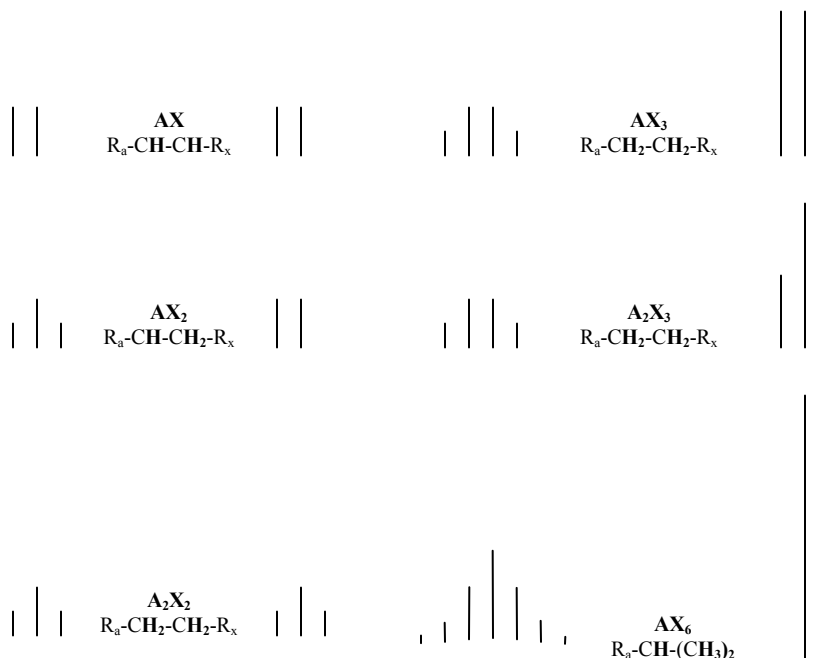


joonelaius = 0.7 Hz Lorentzi joonekuju

Spinsüsteemid

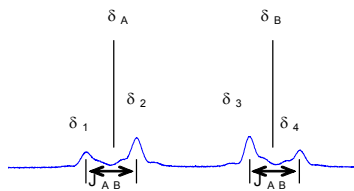
Omavahel spinn-spinn vastasmõjus olevad tuumad moodustavad spinsüsteemi. Sõltuvalt spinn-spinn vastasmõjus olevate tuumade arvust ja nende omadustest jagatakse spinsüsteemid erinevatesse klassidesse, ja nende tähistamiseks kasutatakse teatud tähtede kombinatsioone.

Keemiliselt ja magneetiliselt ekvivalentsete tuumade tähistatakse ühe ja sama tähega lisades sellele ekvivalentsete tuumade arvu väljendava numbri (alaindeksina), näiteks A_2 . Keemiliselt ekvivalentseid kuid magneetiliselt mitteekvivalentseid tuumi tähistatakse samade tähega lisades nende omavaheliseks eristamiseks igale ekvivalentsele tuumale lisa määrgise ülakoma(de)na. Näiteks $AA'A''$. Keemiliselt erinevaid tuumi tähistatakse erinevate tähtedega. Tähtede valiku kriteeriumiks on tuumade keemiliste nihete (omaduste) erinevus. Mida erinevamad on tuumade keemilised nihked, seda kaugemal teineteisest tähestikus olevad tähed tähisteks valitakse. Näiteks A_3B , AM , AX_2 , jne.



AB spinsüsteem

AB spinsüsteemi moodustavad näiteks kaks vesiniku aatomit, mis asuvad naaber süsiniktuumadel ja millede keemiline nihe ehk nende resonantssagedus erineb teineteisest suhteliselt vähe [$(\nu_A - \nu_B)/J_{A-B} < 10$]. Näiteks fragment: $(R_1) > \text{CH}_A\text{-CH}_B < (R_2)$. Sellise spinsüsteemi ^1H spekter ei ole üldjuhul enam lineaarne. See tähendab, et spektris ilmnevate piikide asukoht ja intensiivsus ei vasta tuuma(de) tegelikule keemilisele nihkele ja nende hulgal vaid esineb nn. katuseefekt (vaata Joonis...).



Üheks tavalisemaks olukorraks kus esineb AB spinsüsteemile omane spekter on paraasendatud benseenituuma prootonid, eriti siis kui asendajate elektonegatiivsused erinevad teineteisest vähe. Aromaatsete tuumade prootonsepktrid on üldse sagedasti mittelineaarsed ja komplitseeritud.

H-H spinn-spinn vastasmõju

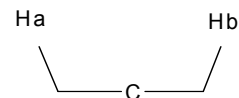
Tingituna vesiniku omadusest moodustada vaid üks keemiline side, saab praktikas vesinik-vesinik spinn-spinn vastasmõju jälgida alates $^2J_{H-H}$ esinemisest. Seega, registreerida ühe aatomiga seotud kahe vesiniku vahelist spinn-spinn vastasmõju, ning sedagi vaid vastavate vesinike mitteekvivalentsuse korral. Tüüpilised vaadeldavad vesinike paigutused ühendis oleks:



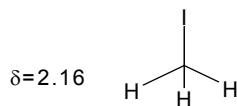
gemaalsed vesinikud
geminal protons
 $^2J_{Ha-Hb}$



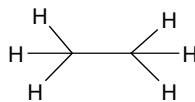
naabervesinikud
vicinal protons
 $^3J_{Ha-Hb}$



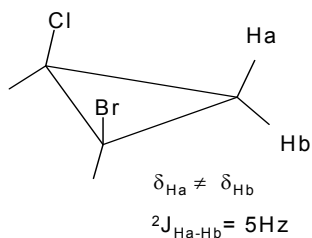
allüülsed vesinikud
allylic protons
 $^4J_{Ha-Hb}$



Kõik kolm vesinikku on keemiliselt ja magneetiliselt ekvivalentsed



Kõik kuus vesinikku on keemiliselt ja magneetiliselt ekvivalentsed

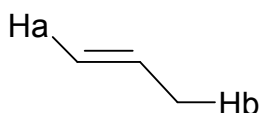


Mittekvivalentseteks naabervesinikeks on need, mis on seotud tuumaga mille läheduses asub asümmeetriatsenter.

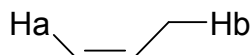
Mittekonjugeeritud süsteemide korral omavad praktilist tähtsust $^2J_{H-H}$ ja $^3J_{H-H}$, üksikutel juhtudel on jälgitav ka kaugem spinn-spinn vastasmõju, näiteks mõnede steeriliselt fikseeritud süsteemide korral esineb nn. W-efekt.

Konjugeeritud süsteemide korral lisandub $^3J_{H-H}$ -le $^4J_{H-H}$, ehk allüülne coupling ja sõltuvalt ühendist võib mõnikord olla nähtav ka $^5J_{H-H}$.

$$^4J_{\text{Ha-Hb}} = -3 \dots 0 \text{ Hz}$$



$$^4J_{\text{Ha-Hb}} = 0 \dots 3 \text{ Hz}$$

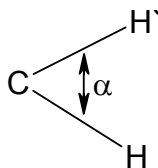


$^2J_{H-H}$

$^2J_{H-H}$, ehk üldnimetusega **geminaalne** (geminal) spinn-spinn vastasmõju.

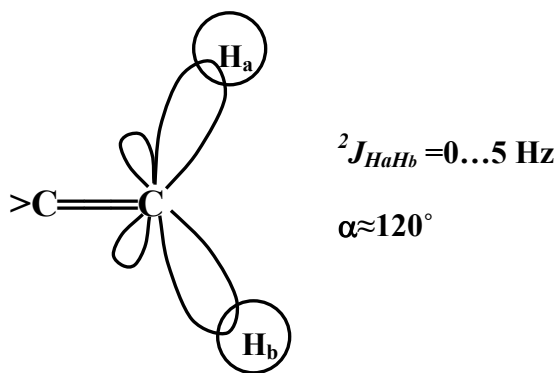
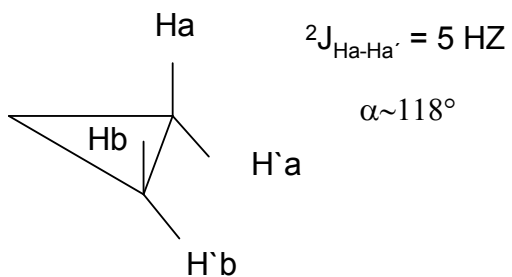
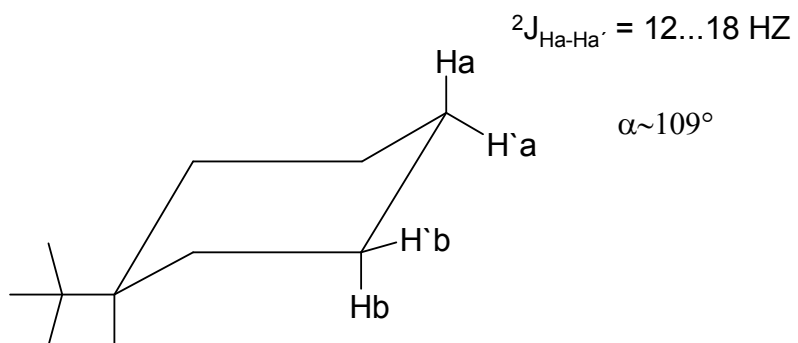
Üldjuhul $^2J_{H-H} < 0$, peamiselt vaid $=\text{CH}_2$ prootonite $^2J_{H-H} > 0$.

Arvuliselt jääb $^2J_{H-H}$ vahemikku $(-22) - 16 < ^2J_{H-H} < 3 (16)$ Hz. Erandlikuks on siin formaldehüüd, kus $^2J_{H-H} = +41$ Hz.



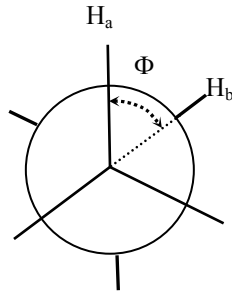
$^2J_{H-H}$ sõltub:

- * vesinike sidemete vahelisest nurgast (α).
- * süsiniku hübridisatsioonist, mille küljes antud vesinikud on.
- * muude asendajate elektronegatiivsusest sellel süsinikul.



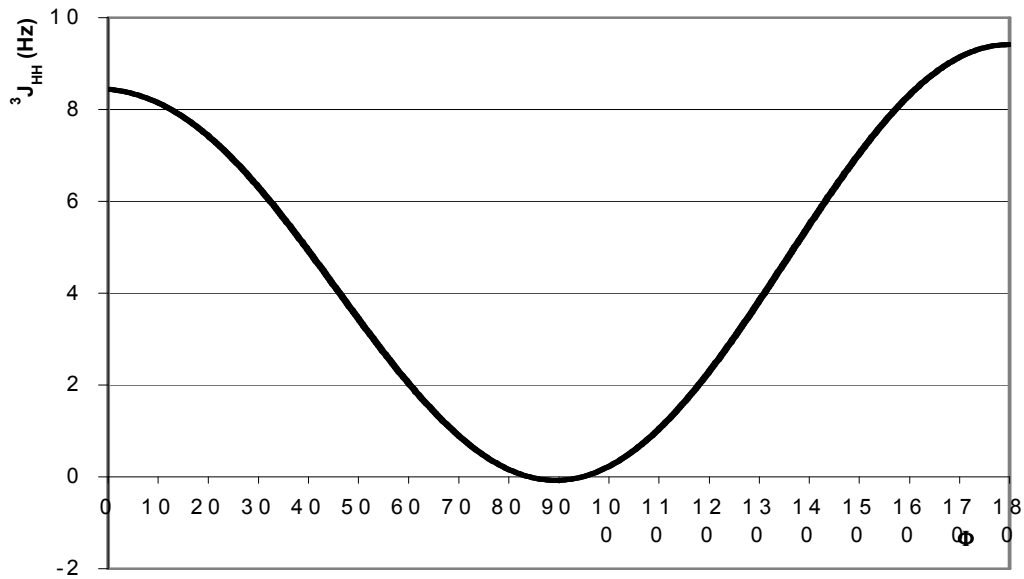
${}^3J_{\text{H-H}}$, tavaliselt vahemikus 0...18 Hz.
 Orgaaniliste molekulide korral on ${}^3J_{\text{H-H}}$ tavalisem prootonspektrites esinev vesinikaatomite vaheline spinn-spinn vastasmõju.

Fragmendis $\text{HC-CH}'$ sõltub ${}^3J_{\text{H-H}}$ pikki C-C sidet moodustuvast kakshaarsest nurgast.



Sõltuvust kirjeldatakse Karplus tüüpi võrrandiga, mille lihtsaim variant sisaldab vaid üht trigonomeetrilist muutujat.

Graafilisel kujul näeb see sõltuvus välja umbes selline nagu **Joonisel...**



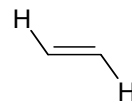
Tüüpilisemate molekuli fragmentide jaoks on ${}^3J_{H-H}$, ${}^4J_{H-H}$ ja ${}^5J_{H-H}$ ligikaudsed väärtused:



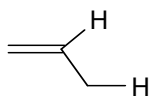
$${}^3J_{HH} = 6 \dots 8 \text{ Hz}$$



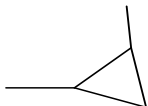
$${}^3J_{HH} = 6 \dots 15 \text{ Hz}$$



$${}^3J_{HH} = 11 \dots 18 \text{ Hz}$$

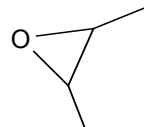


$${}^3J_{HH} = 4 \dots 10 \text{ Hz}$$



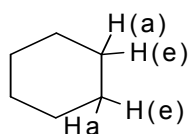
$${}^3J_{HH(\text{cis})} = 6 \dots 12 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{HH(\text{trans})} = 4 \dots 8 \text{ Hz}$$



$${}^3J_{HH(\text{cis})} = 2 \dots 5 \text{ Hz}$$

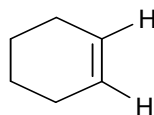
$${}^3J_{HH(\text{trans})} = 1 \dots 3 \text{ Hz}$$



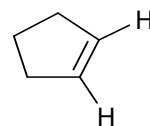
$${}^3J_{H(a)H(a)} = 8 \dots 14 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{H(a)H(e)} = 0 \dots 7 \text{ Hz}$$

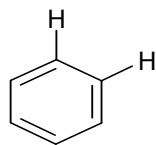
$${}^3J_{H(e)H(e)} = 0 \dots 5 \text{ Hz}$$



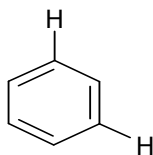
$${}^3J_{HH} = 8 \dots 11 \text{ Hz}$$



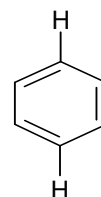
$${}^3J_{HH} = 5 \dots 7 \text{ Hz}$$



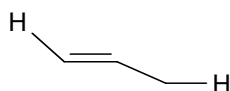
$${}^3J_{HH} = 6 \dots 10 \text{ Hz}$$



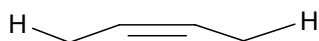
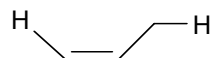
$${}^4J_{HH} = 1 \dots 4 \text{ Hz}$$



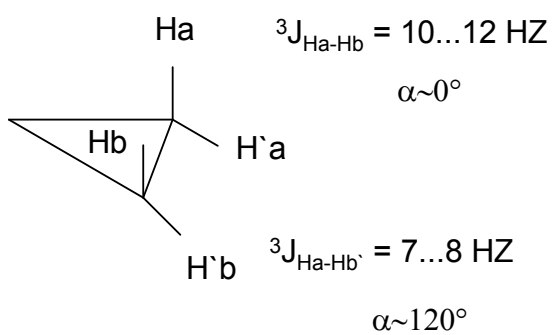
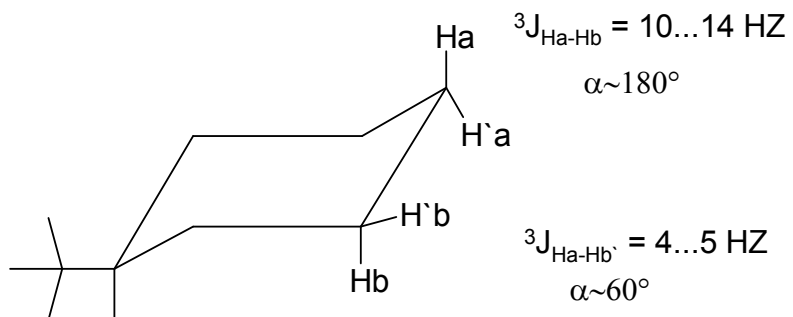
$${}^5J_{HH} = 0 \dots 2 \text{ Hz}$$



$${}^4J_{HH} = 0 \dots 3 \text{ Hz}$$

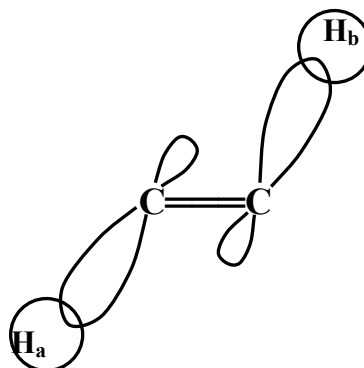
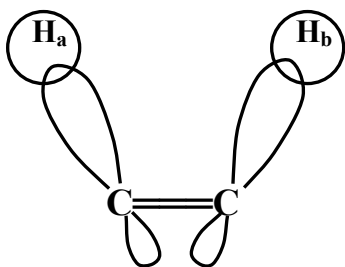


$${}^5J_{HH} = 0 \dots 3 \text{ Hz}$$



cis ${}^3J_{\text{HaHb}} = 6 \dots 15 \text{ Hz}$

trans ${}^3J_{\text{HaHb}} = 11 \dots 18 \text{ Hz}$



Mõned spektrite interpreteerimise pidepunktid ja tegevused

I Töö On olemas ^1H ja ^{13}C spektrid ning ühendi struktuurvalem

- *Analüüsi struktuurvalemit võimaliku sümmeetria olemasolu või puudumise seisukohast ning püüa sellest lähtuvalt määrata süsiniksignaali ja vesiniksignaali arv ning viimaste multiplitsus.
- *Määra süsiniksignaali arv reaalses spektris ja võrdle seda eelnevaga.
- *Leia nihete tabelitest ning struktuurist lähtuvalt vesinikspektris iseloomulike tunnustega fragmentide signaalid (multiplitsus ning keemiline nihe ja integraalide korral ka signaalide pindala) ning ürita sellest lähtuvalt interpreteerida vesinikspekter. Arvuta multipllettide korral välja vajalikud J väärtused.
- *Teosta nihete tabelitest ning struktuurist lähtuvalt süsinikele keemiliste nihete arvutus ning sea saadud väärtused suuruslikku järjekorda. Ei arvatata karbonüülseid süsinikke ($>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$), aga ka nitrilrühma ($-\text{C}\equiv\text{N}$) ja veel mõningaid. Need tunneme ära iseloomuliku nihke ja vähemintensiivse joone järgi. Siis järjesta spektrist saadud eksperimentaalsed väärtused samamoodi suuruslikku järjekorda. Samas järjekorras kui tulid erinevate süsinike arvutuslikud väärtused omista neile eksperimentaalsed väärtused. Kui näed vastuolusid reaalse spektriga (joonte kõrgused, lähtuvalt süsinike hulgast ja seotusest vesinikega) tuleb analüüsida võimalikke põhjuseid ning siis teha järjekorras muudatusi.
- *Kanna struktuur, arvutused ja muud saadud tulemused protokollis.

II Töö On olemas ^1H ja ^{13}C spektrid ning ühendi brutovalem

- *Loenda süsinike jooned ja vesinike omad, ning lähtuvalt brutovalemist hinda sümmeetria olemasolu või puudumist molekulis.
- *Tee brutovalemi, $\text{C}_m\text{H}_n\text{Hal}_r$ (N, O, jne.), kus Hal tähendab halogeenide (F, Cl, Br, I), alusel järgmine arvutus:

$$(2m+2 - n - r)/2 = X \quad (\text{tuleb } 0, \text{ täis või ka poolarv})$$

- Saadud arv (nn. kaksiksidemete ekvivalent) X näitab lihtsamal juhul ära kaksiksidemete + tsüklite arvu ühendis ja seda juhul, kui brutovalemis puudusid O, N, S, P, jne., aatomid. Viimaste olemasolul tuleb iga juhtumit analüüsida eraldi lähtuvalt nende võimalikest vormidest ühendis ning reaalsetest spektritest lähtuvalt (näiteks O võib olla $-\text{O}-$, $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$). Kui $X=4$, kontrolli fenüültooma olemasolu võimalust
- * Kui $X \neq 0$, püüa reaalsete spektrite alusel kindlaks teha mitmiksidemete, karbonüülsete süsinike ja tsüklite esinemisvõimalus ühendis (iseloomulikud keemilised nihked ja multiplitsused) Otsi vesinikspektrist jooni, mis iseloomulikud kindlatele fragmentidele (etüülrühmad, metüülrühmad, asendajatega benseen, jne.).
 - *Kaksiksideme korral konstrueeri spektritega sobivad asendajad õigetes positsioonides selle külge. Tsükli korral leia selle suurus lähtuvalt spektritest. Alusta tsükli maksimaalse suurusega ning vähenda siis järkjärgult seda, muutes asendajaid ja nende arvu ning positsioone jälgides brutovalemist ning spektreid. Probleemide korral hinda heterotsükli esinemise võimalikkust. Asendajate kohta saab enamasti palju infot vesinikspektrist (multiplitsus ja J-i suurus).
 - *Kui oled leidnud tõenäolise struktuuri või oletatavad struktuurid, kontrolli igat aatomit sobivuse mõttes reaalsete spektritega. Ei tohi olla vastuolusid. Kui on mitu sobivat struktuuri (sageli tekib paljude asendajatega aromaate tuuma korral asendajate järjestatuse küsimus). Arvuta empiiriliselte läbi erinevad struktuurid ning võrdle tulemusi eksperimentaalsete andmetega.
 - *Teosta nihete tabelitest ning struktuurist lähtuvalt süsinikele keemiliste nihete arvutus ning sea saadud väärtused suuruslikku järjekorda. Ei arvatata karbonüülseid süsinikke ($>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$), aga ka nitrilrühma ($-\text{C}\equiv\text{N}$) ja veel mõningaid. Need tunneme ära iseloomuliku nihke ja vähemintensiivse joone järgi. Siis järjesta spektrist saadud eksperimentaalsed väärtused samamoodi suuruslikku järjekorda. Samas järjekorras kui tulid erinevate süsinike arvutuslikud väärtused omista neile eksperimentaalsed väärtused. Kui näed vastuolusid reaalse spektriga (joonte kõrgused, lähtuvalt süsinike hulgast ja seotusest vesinikega) tuleb analüüsida võimalikke põhjuseid ning siis teha järjekorras muudatusi.
 - *Kanna struktuur, arvutused ja muud saadud tulemused protokollis.