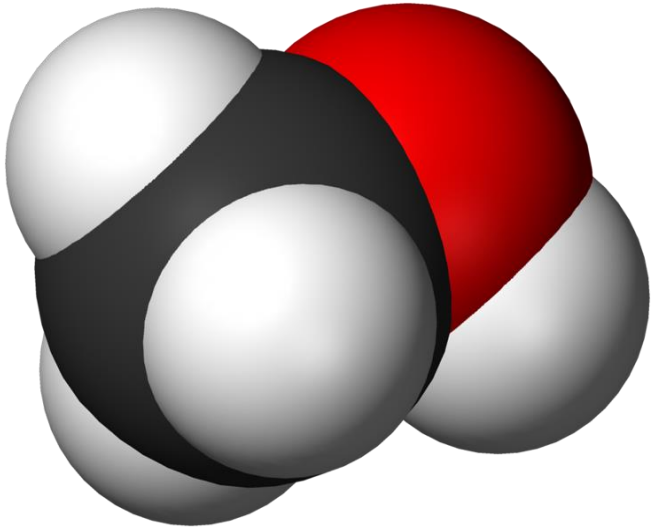
Mi mindenről tanúskodik a Me-OH néhány NMR spektruma

Célok és fogalmak:

- az NMR-rezonancia frekvencia (jel), a kémiai környezete, a kémiai eltolódás,
- az ^{1}H-NMR spektrum,
- az -OH és a -CH_3 csoportokban a protonok eltérő kémiai környezete, aránya (integrálja),
- az ^{13}C-NMR spektrum,
- a rezonanciafrekvenciák multiplicitásának eredete, értelmezése, és felhasználhatósága
- a kémiaieltolódás oldószerfüggése,
- a jelhozzárendelés fogalma és gyakorlata,
- stb.



^{1}H-NMR spektrum, a kémiai eltolódás

megfigyelés: a MeOH/MeOD ^{1}H-NMR-spektrumában 2 jel (szingulet) azonosítható 2 eltérő ppm értékeinél:

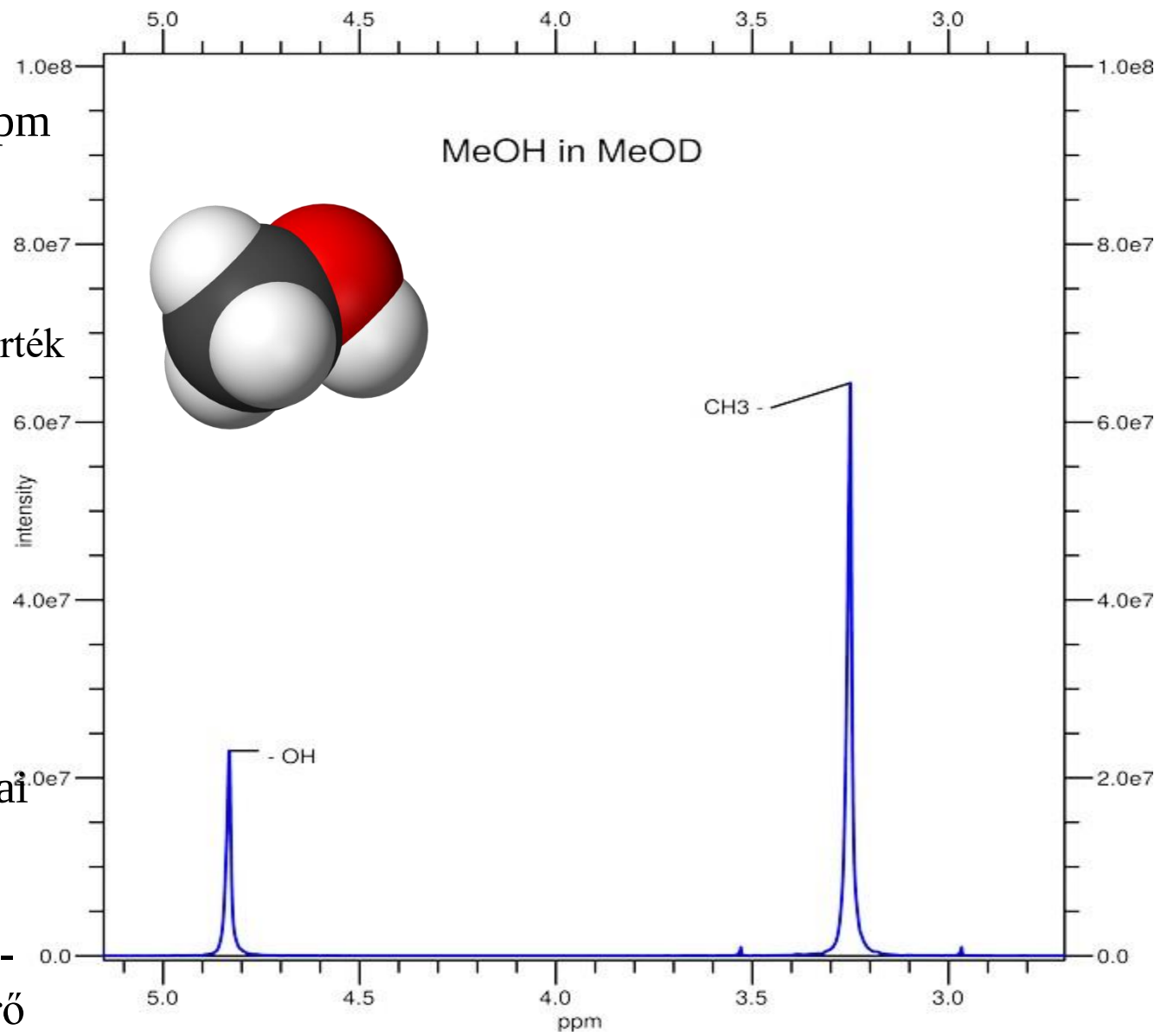
- $\Delta\delta$(OH) = 4,89 ppm
- $\Delta\delta(CH_3)$ = 3,31 ppm.

memo: kisebb térerő, nagyobb ppm érték

magyarázat: a MeOH 4 H-ja 2 atomcsoportban található, mely 2 kémiai környezetet jelent:

- egyik az alkoholokra,
- a másik Me-csoport hidrogénekre jellemző.

Mivel e két atomcsoport H-atomjai markánsan eltérő **kémiai környezet**ben vannak, ezért markánsan eltérő a ***Larmor*-frekvenciájuk**, s ezért van 2 eltérő frekvenciájú jel az ^{1}H-NMR-spektrumban.



mérési paraméterek: T= 25 °C, oldószer: MeOD, υ_{ref}:=700 MHz

viszonyítási referencia, a TMS H-atomjai: $\Delta\delta$= 0 ppm

a kémiai eltolódás

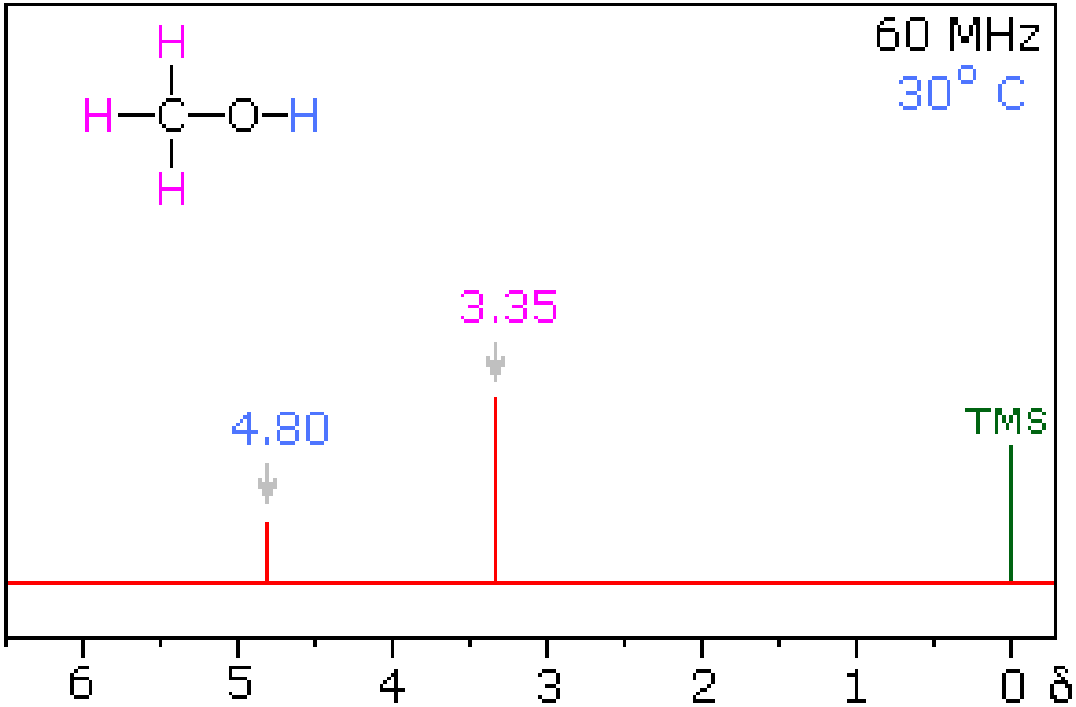
A mágnesesen aktív magokat az elektronfelhő tarja molekulaként össze, ezért az egy atommag által érzékelt mágneses térerő (B_{eff}) leggyakrabban nem azonos a B_0 külső mágneses tér nagyságával, azt befolyásolják a szomszédos atomok.

$$B_{eff} = B_0\,(1-\sigma) \qquad \nu = \frac{\gamma B_0 (1-\sigma)}{2\pi}$$

B_0 := a külső mágneses tér nagysága, σ := árnyékolási-tényező.

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}$$

A relatív kémia eltolódás, δ-, vagy ppm skála: egy mag *Larmor*-frekvenciája helyett annak egy referencia-frekvenciához viszonyított értékét adjuk meg.



Számított NMR spektrum: T= 30°C, υ_{ref} =60 MHz

^{1}H-NMR spektrum, a kémiai eltolódás, a δ-skála

mérési paraméterek: T= 25°C, oldószer: MeOD, υ_{ref} :=250 MHz

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}$$

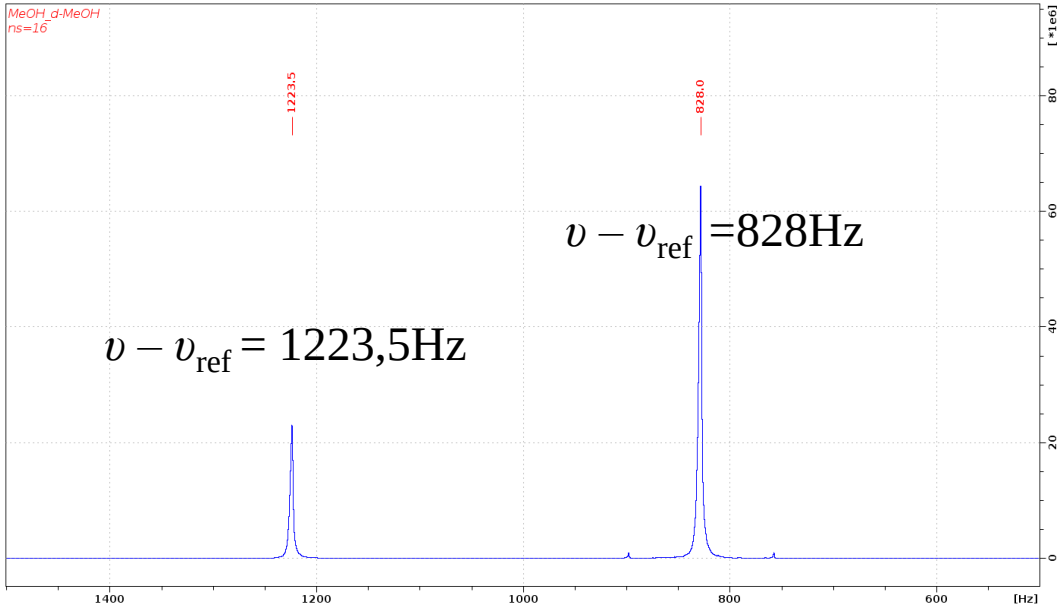
memo: a ténylegesen mért rezonancia-frekvencia értékék:

ν(OH) = 250,1315 **MHz** + 1,2235 **kHz**

ν(CH_3)= 250,1315 **MHz** + 0,828 **kHz**

δ(OH) = 4,89 **E-6**

δ(CH_3) = 3,31 **E-6**



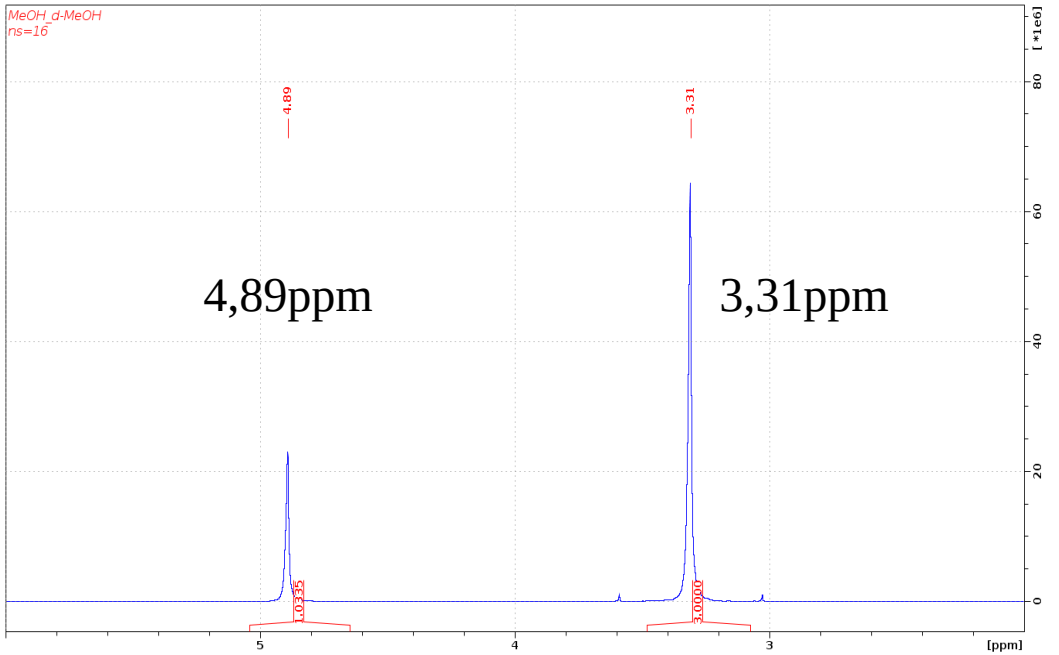
MeOH ^{1}H esetében:

1223,5 Hz / 250,1315 **MHz** = 4,89ppm

828 Hz / 250,1315 **MHz** = 3,31ppm

ahol ν_{ref} = 250,1315 MHz

a δ- vagy ppm skála: dimenzió nélküli számok milliószorosait ábrázoljuk.



$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1-\sigma)}{2\pi}$$

Nucleus	γ_n (10^6 rad s^{-1} T^{-1})	$\gamma_n/(2\pi)$ (MHz T^{-1})
^{1}H	267.513	42.577 478 92(29)[13]
^{2}H	41.065	6.536
^{3}He	−203.789	−32.434
^{7}Li	103.962	16.546
^{13}C	67.2828	10.7084
^{14}N	19.331	3.077
^{15}N	−27.116	−4.316
^{17}O	−36.264	−5.772
^{19}F	251.662	40.052
^{23}Na	70.761	11.262

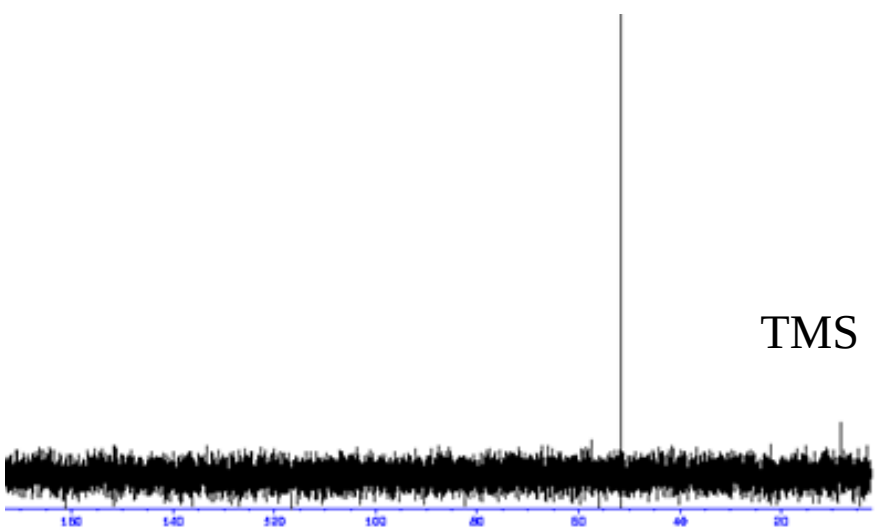
^{13}C-NMR spektrum

Leggyakrabban használt referencia vegyületek:

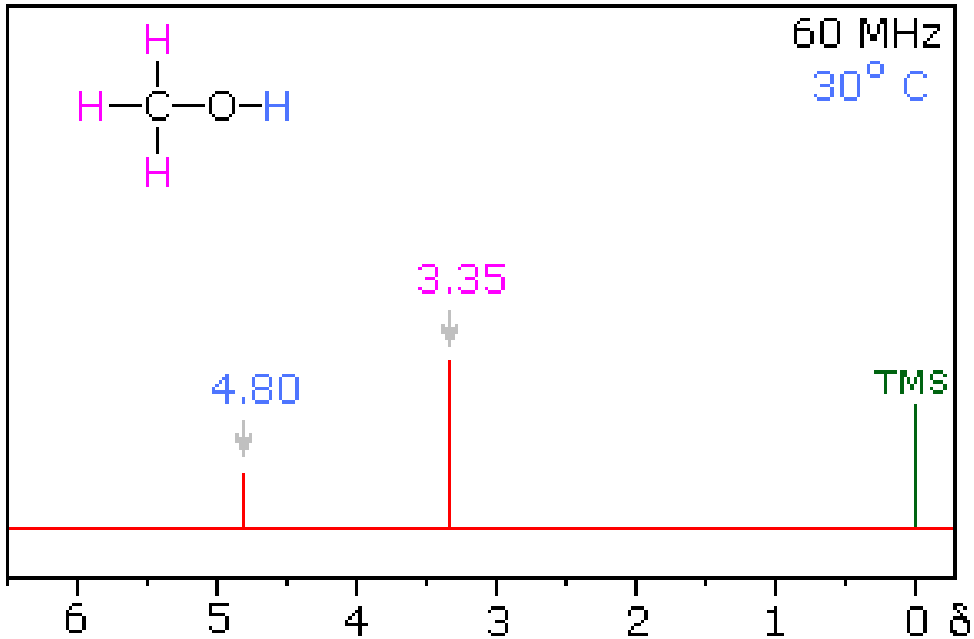
TMS – tetrametil szilán $(CH_3)_4Si$,

DSS – 3-(Trimetilszilil)propán-1 szulfonsav ($C_6H_{16}O_3SSi$)

MeOH/MeOD ^{13}C-NMR-spektruma



MeOH/MeOD 1H-NMR-spektruma

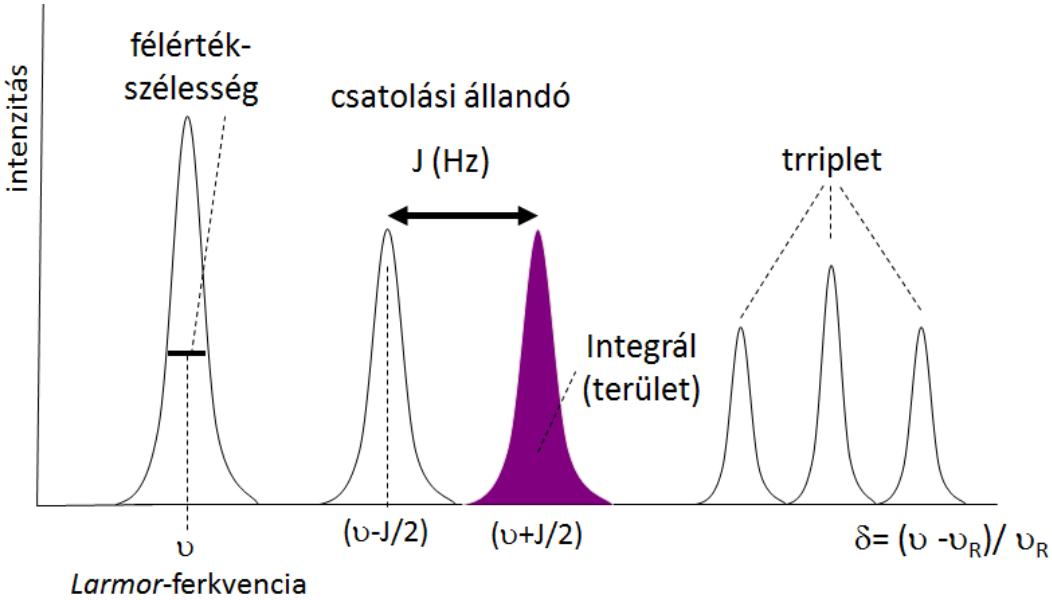


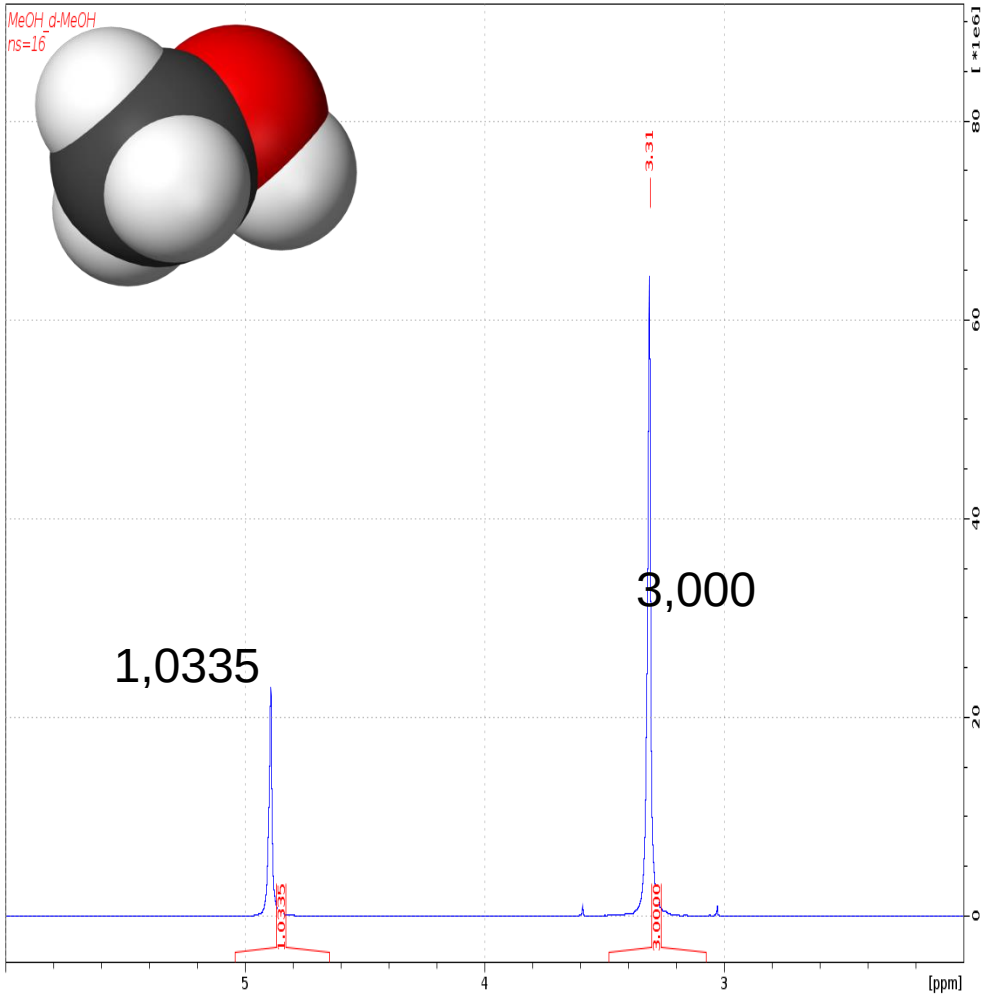
az NMR-jel integrálja:

megfigyelés:
2-jel 2 eltérő integrálérték,
melyek relatív aránya 1:3.

magyarázat: a MeOH két különböző atomcsoportjában a hidrogének aránya 1:3, az OH-ban harmad annyi H van mint a $-CH_3$ csoportban. Ezen arányra utal a jelek **integrálértékének relatív aránya**.

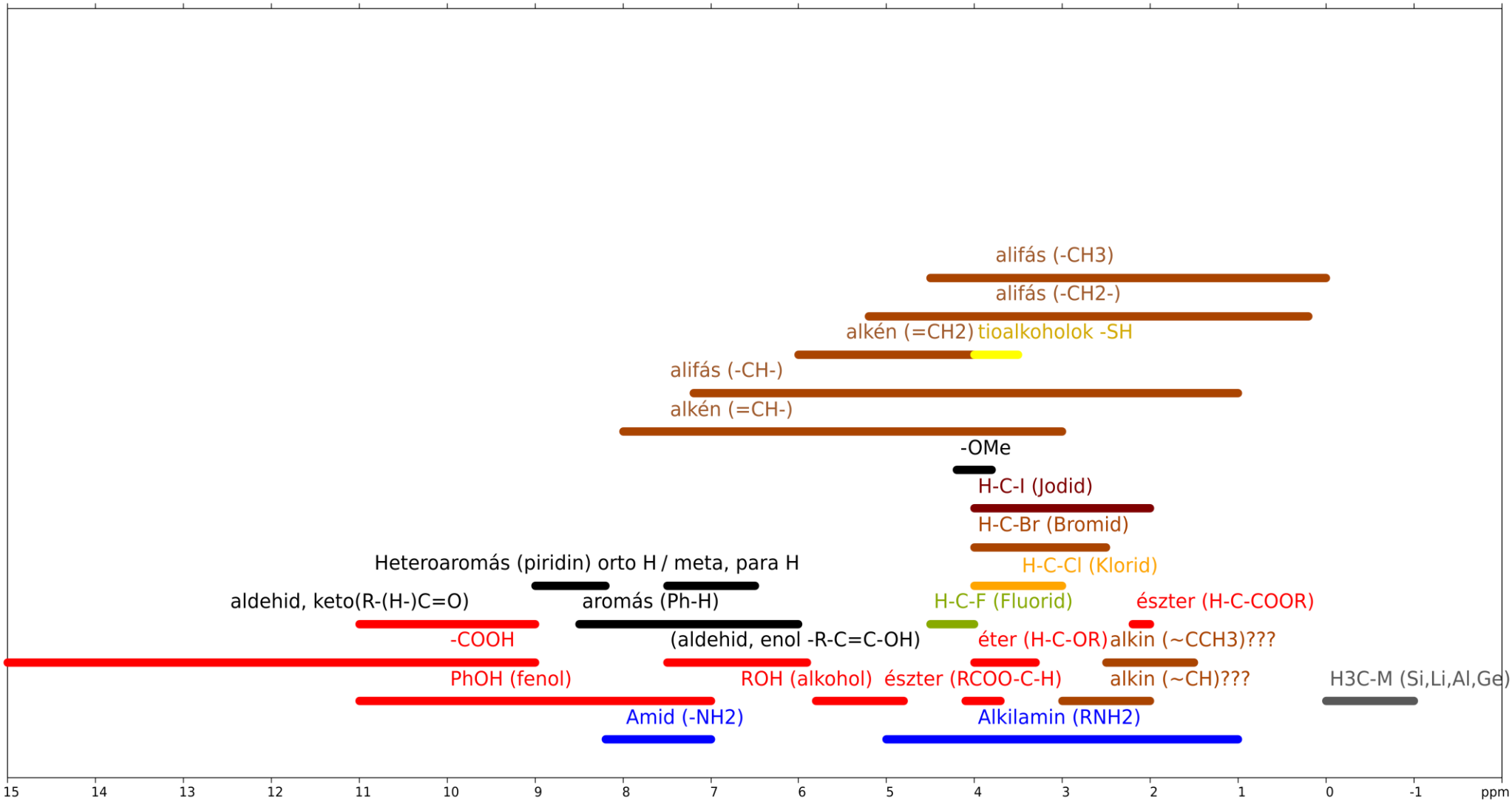
NMR jelek jellemzői:





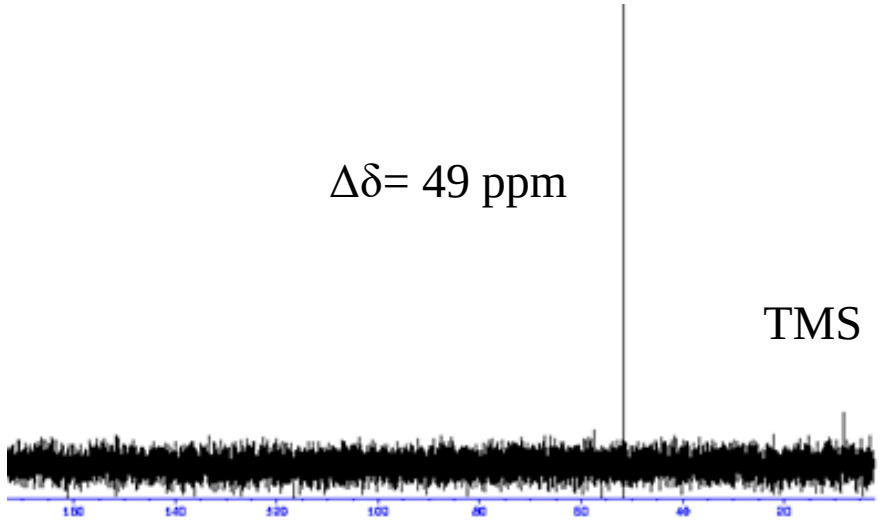
mérési paraméterek:
T= 25 °C, oldószer: MeOD, υ_{ref} := 700 MHz

A különböző atomcsoportok átlagos ^{1}H kémiai eltolódás értéke

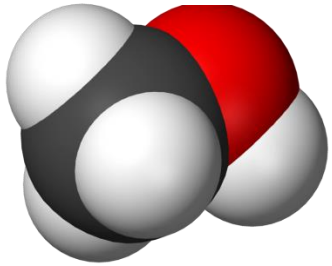


^{13}C-NMR spektrum

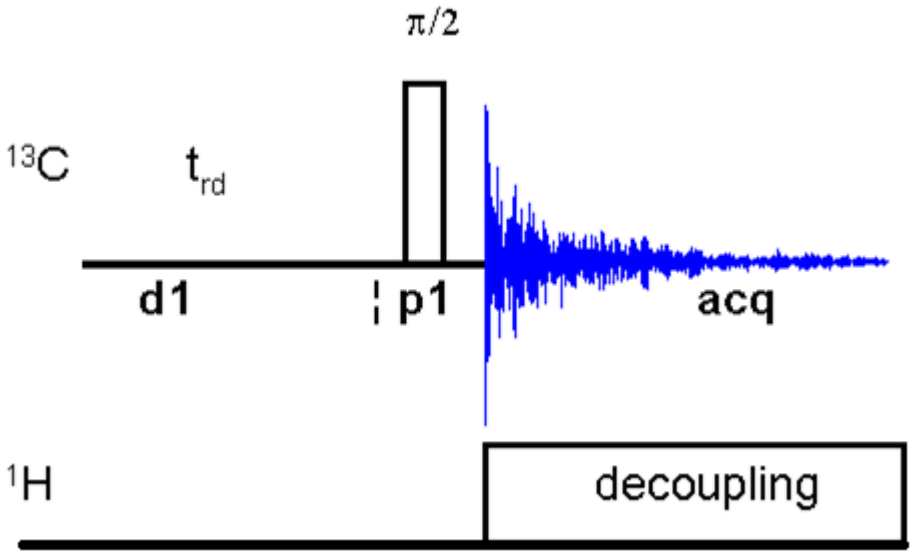
megfigyelés: a MeOH ^{13}C-NMR-spektrumában egyetlen ppm értékeinél azonosítható egyetlen szén rezonancia frekvencia (jel): C(metil) $\Delta\delta$= 49 ppm



magyarázat: a MeOH-ban 1 szénatom azonosítható, s ennek a ^{13}C-nek a kémiai környezetére jellemző a mért egyetlen jel ***Larmor*-frekvenciája**.



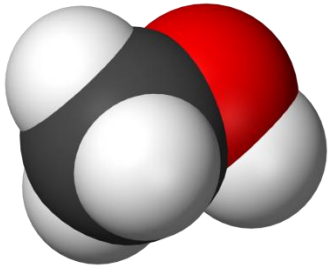
Fourier transzformáció

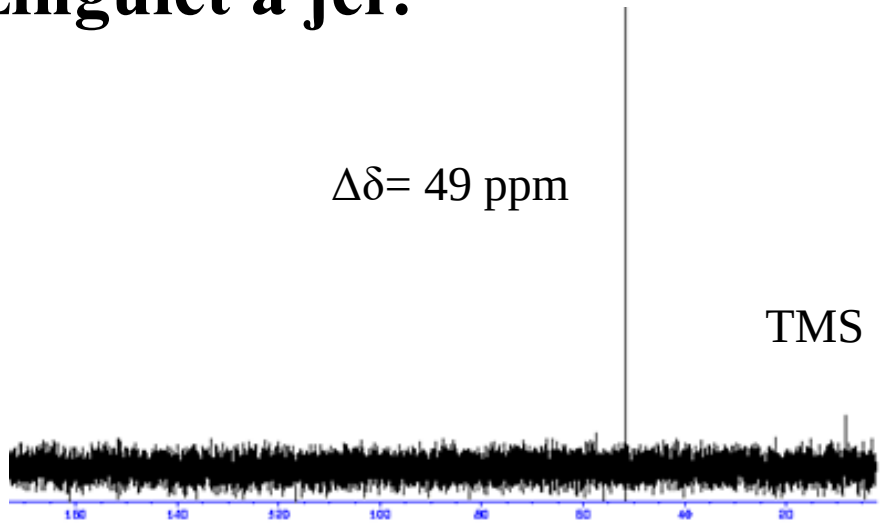


^{13}C-NMR spektrumban miért szingulet a jel?

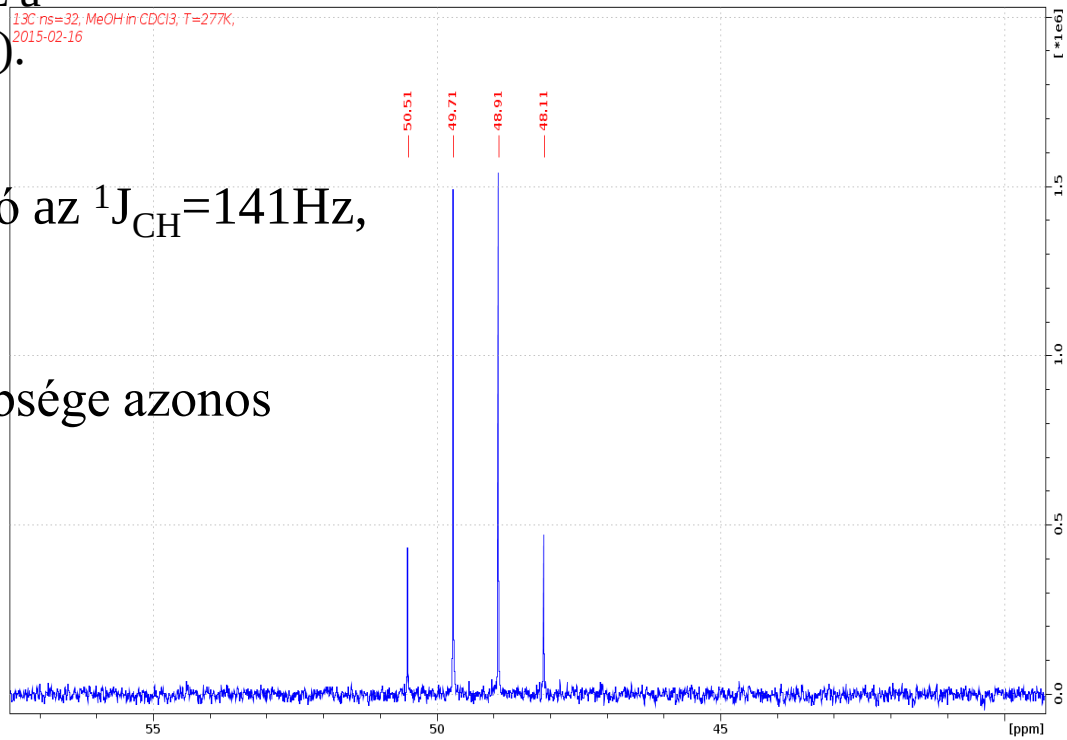
megfigyelés:

- a **„lecsatolt”** ^{13}C-NMR-spektrumban egy ppm értékeinél egy szingulett azonosítható.





- a **„lecsatolatolatlan”** ^{13}C-spektrumban ugyanez a jel felhasad a J-csatolt ^{1}H –k miatt ($^{1}J_{HC}$ = 141Hz).



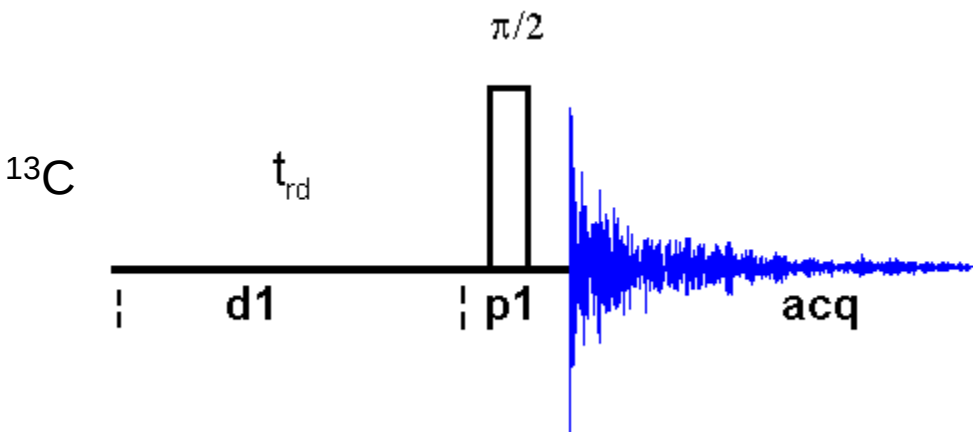
A **lecsatolatlan** ^{13}C-spektrumban azonosítható az $^{1}J_{CH}$=141Hz, az egykötéses C-H csatolás hatása:

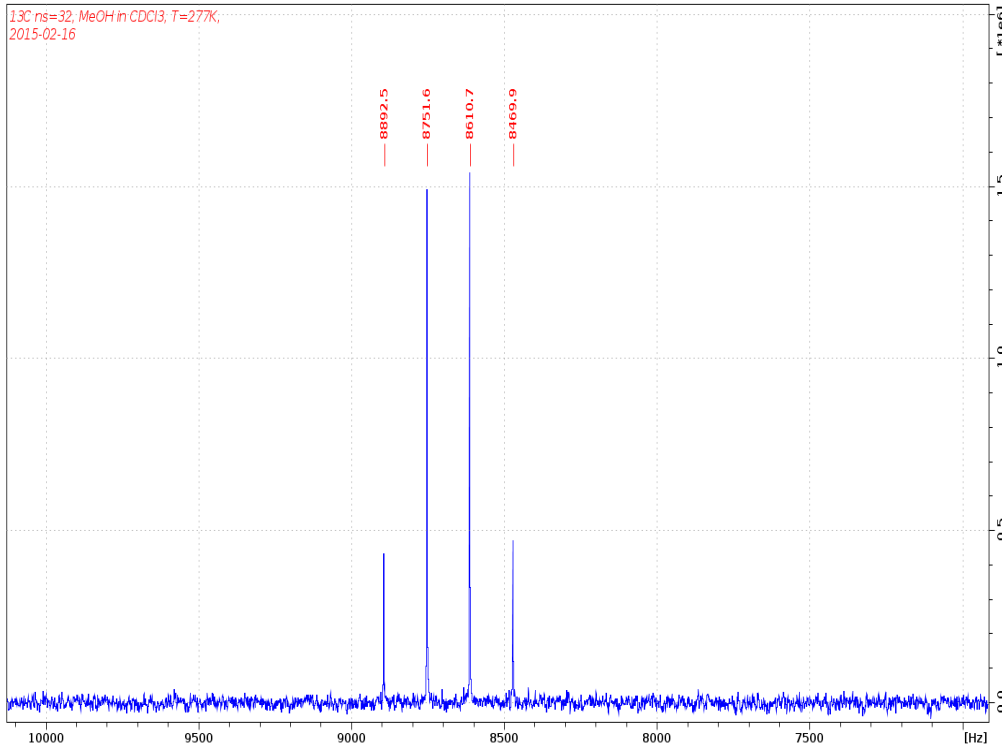
- a jel multipliciása megváltozik,
- két-két „szomszédos” jel frekvenciakülönbsége azonos a $^{1}J_{CH}$ értékével.

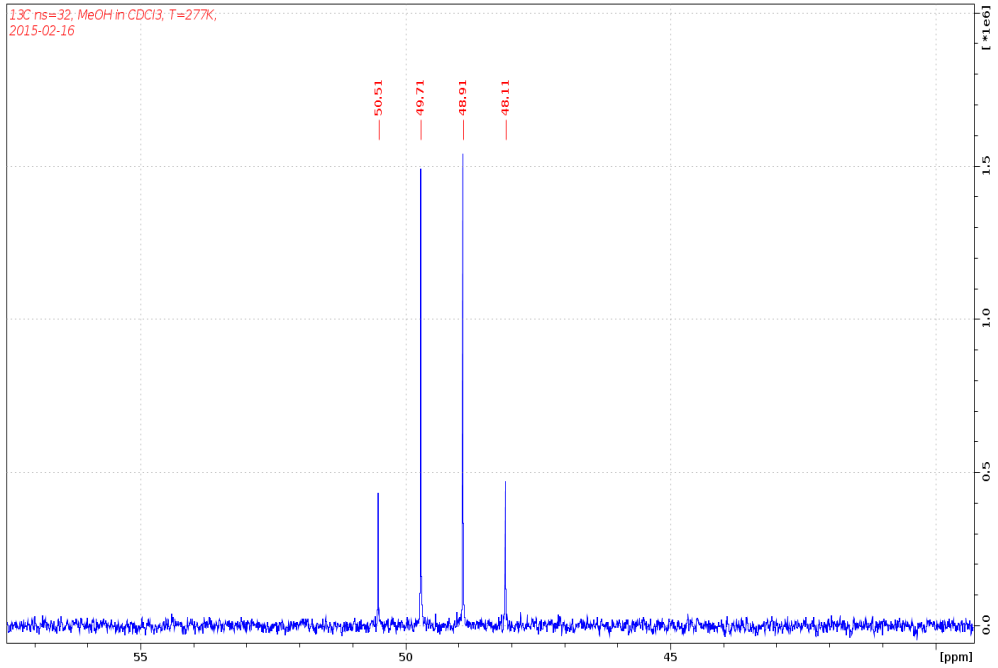
^{13}C-NMR spektrum δ-skálája:

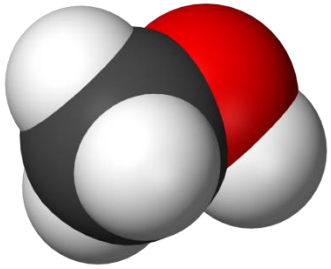
$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}$$

MeOH ^{13}C esetében:
8892,5Hz / 176,072MHz=50,5ppm
8751,6Hz / 176,072MHz=49,7ppm
8610,7Hz / 176,072MHz=48,9ppm
8469,6Hz / 176,072MHz=48,1ppm
ν_{ref} = =176,072MHz



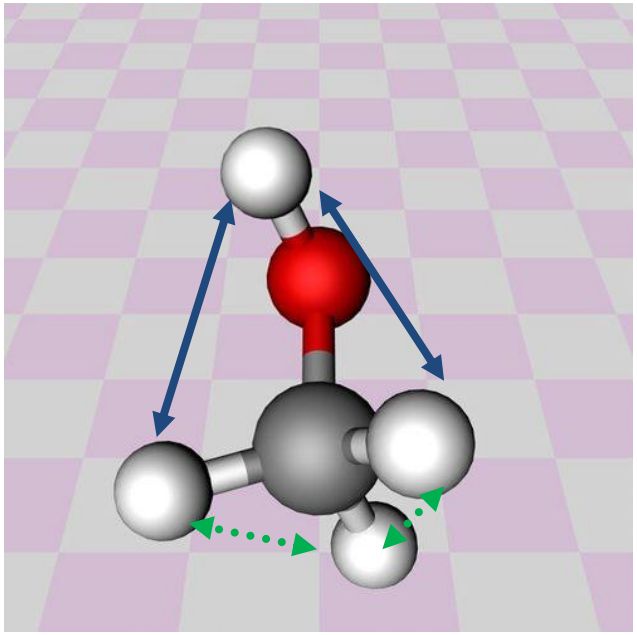


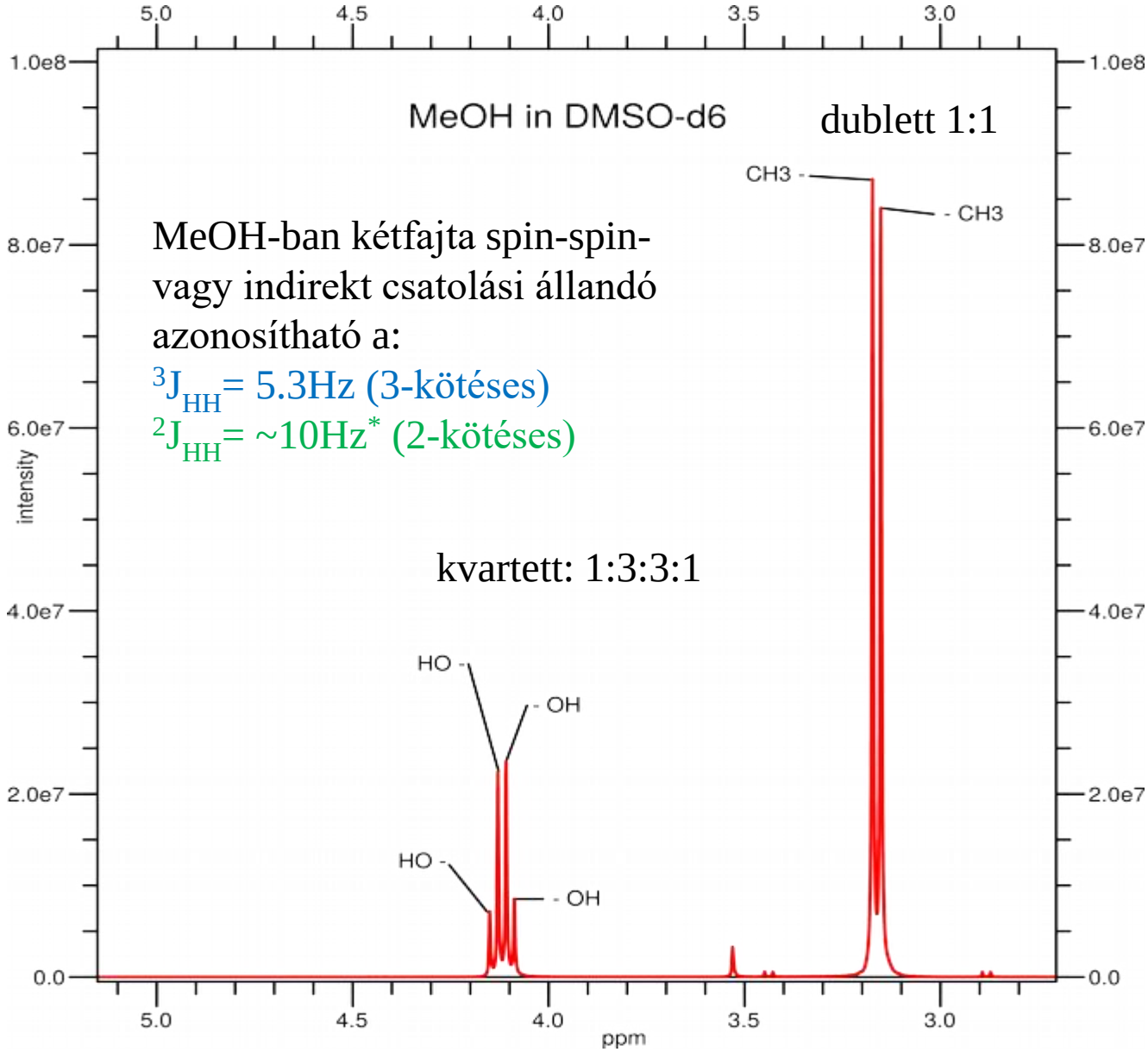




a ^{1}H rezonanciafrekvenciák multiplicitása

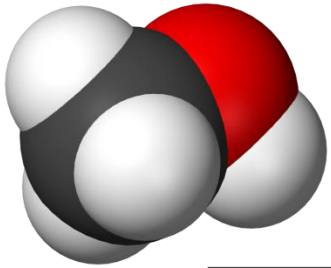
megfigyelés:
a DMSO-ban felvett MeOH sektrumában 2 multiplett azonosítható. A 2 ”alap-jel” felhasad a magok közötti mágneses kölcsönhatások miatt. A felhasadás jellege és mértéke jellemző a spinek környezetére.





mérési paraméterek: ***T*= 25** °C, oldószer: DMSO-d6, υ_{ref} := 700 MHz

* - Int. J. Mol. Sci.2003,4, 143-157



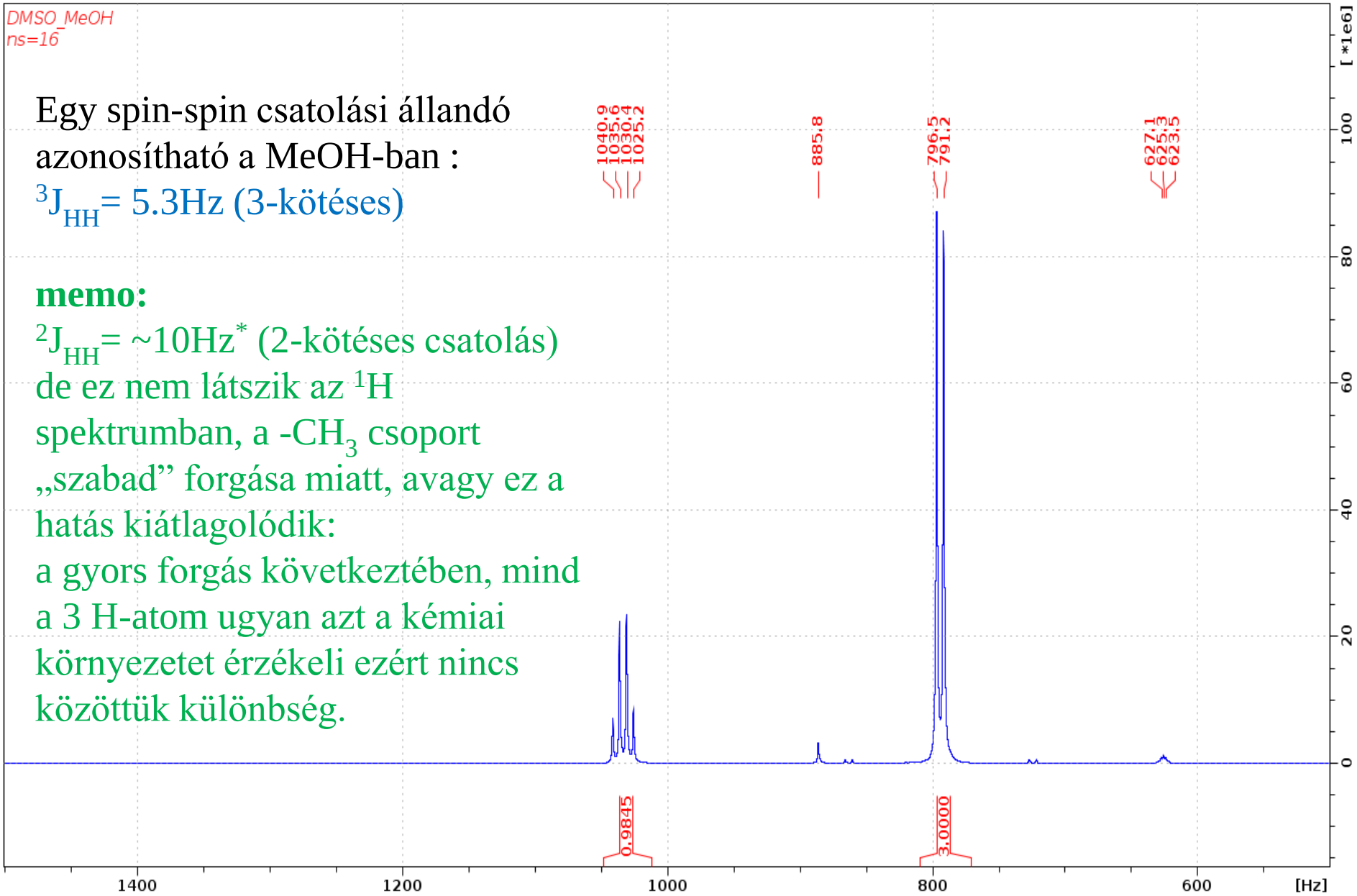
a rezonanciafrekvenciák multiplicitása

Egy spin-spin csatolási állandó azonosítható a MeOH-ban :

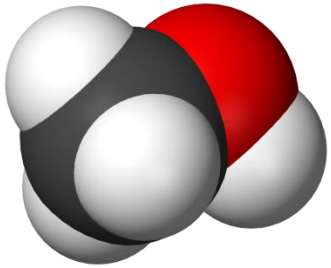
$^{3}J_{HH}$= 5.3Hz (3-kötéses)

memo:

$^{2}J_{HH}$= ~10Hz* (2-kötéses csatolás) de ez nem látszik az ^{1}H spektrumban, a -CH_3 csoport „szabad” forgása miatt, avagy ez a hatás kiátlagolódik:
a gyors forgás következtében, mind a 3 H-atom ugyan azt a kémiai környezetet érzékeli ezért nincs közöttük különbség.



* - Int. J. Mol. Sci.2003,4, 143-157



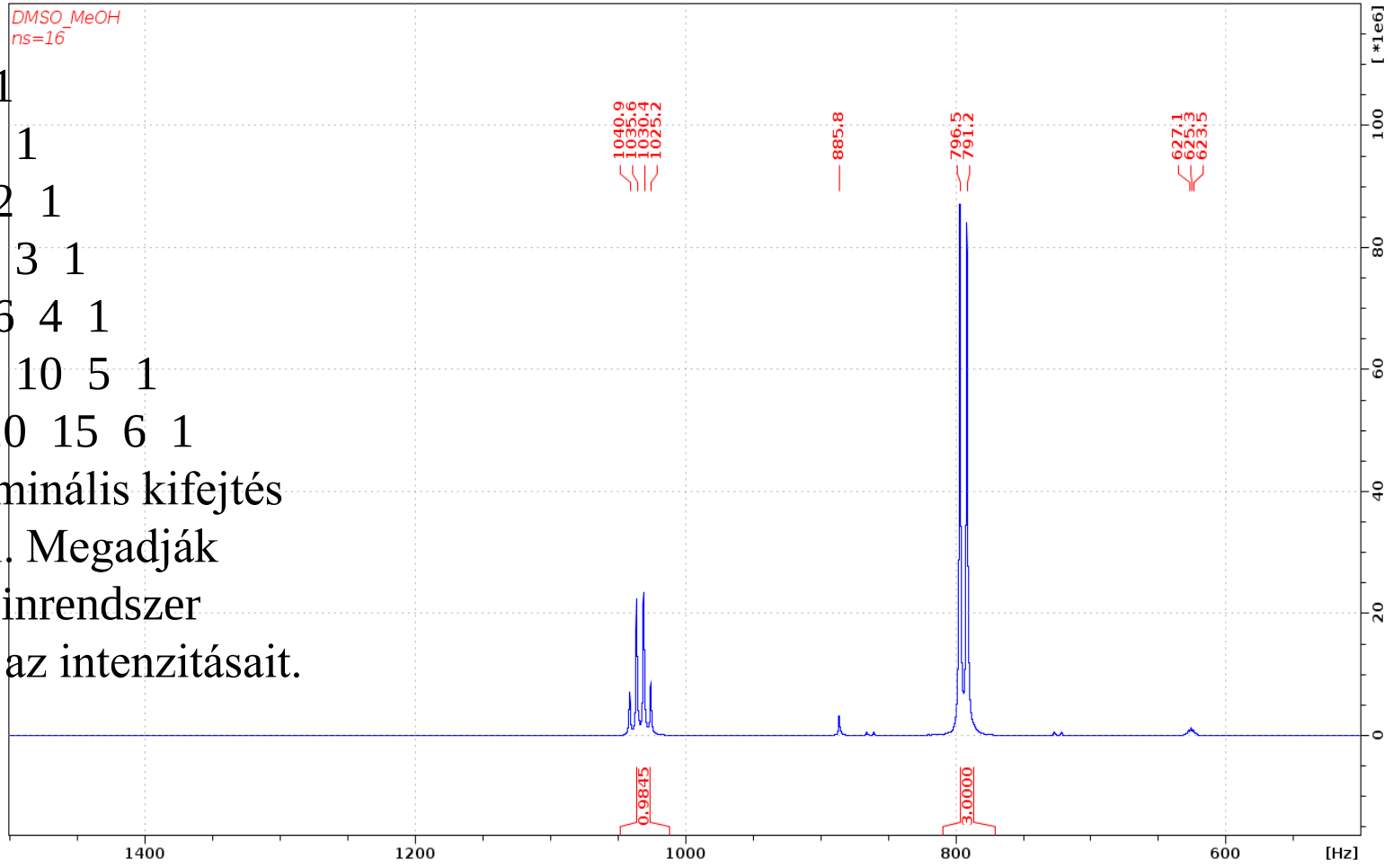
a rezonanciafrekvenciák multiplicitása

Ha az „A” mag egy ½ spinű maggal csatol, akkor ez az „A” mag kémiai eltolódását két egyenlő (1:1) intenzitású vonalra hasítja fel, s egy **dublettet** kapunk: **AX**-spinrendszer.

Ha három egyenértékű maggal történik a csatolás (**AX_3**) akkor a felhasadás (a *Pascal*-háromszög 4. sora) egy 4 vonalból álló kvadruplett, amely 1:3:3:1 realtiv-intenzitásokkat eredményez.

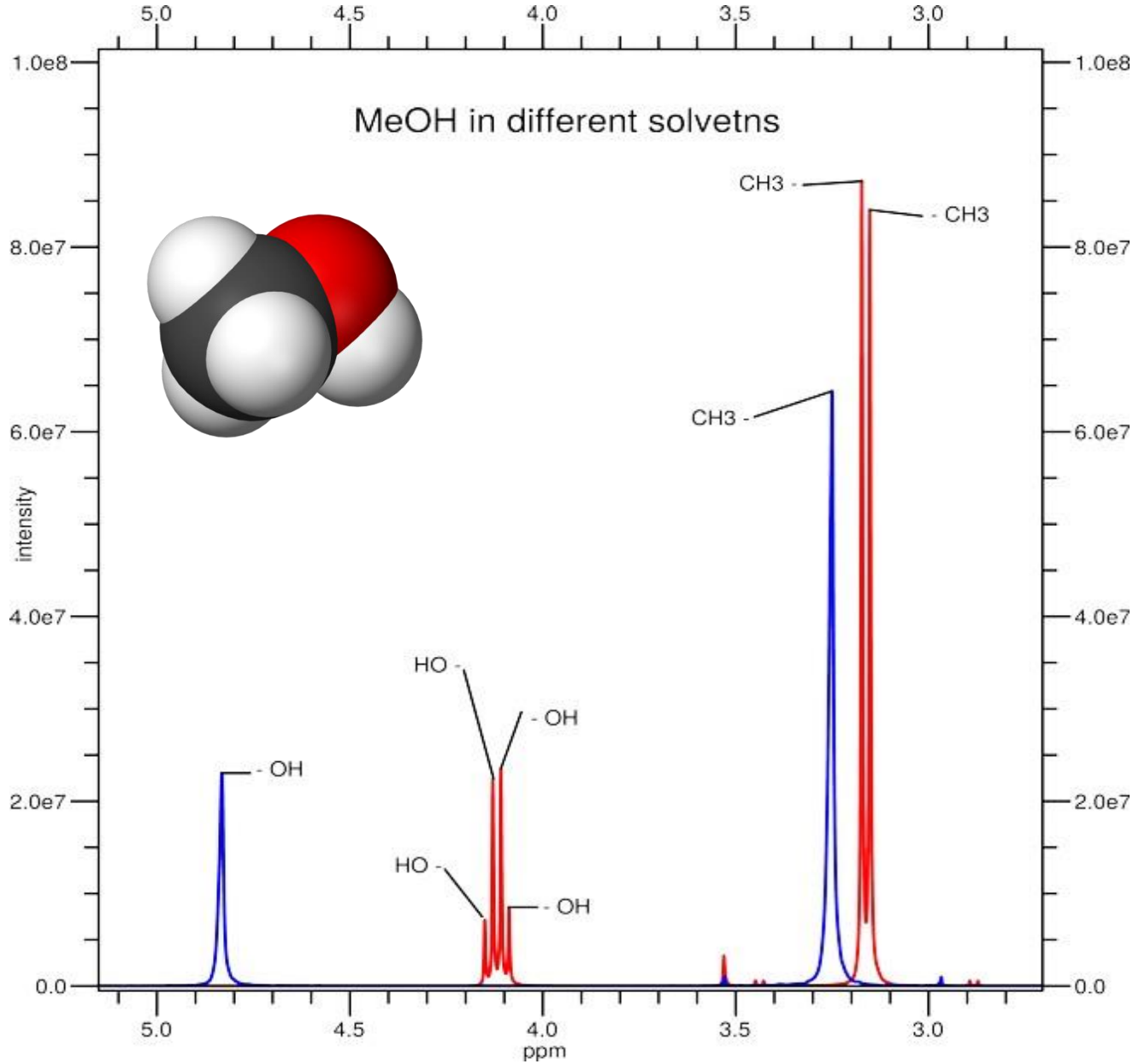
A	1
AX	1 1
AX2	1 2 1
AX3	1 3 3 1
AX4	1 4 6 4 1
AX5	1 5 10 10 5 1
AX6	1 6 15 20 15 6 1

A $(1+x)^N$ binominális kifejtés együtthatói. Megadják az AX_n-spinrendszer multipletjeinek az intenzitásait.



Az ^{1}H-rezonanciafrekvenciák multiplicitása és oldószerfüggése

Az egyes magspinekre a kémiai kötésben lévő magokon kívül az oldószer molekulái is hatást gyakorolnak, mely hatás jellege hasonló a molekulán belüli magspinek hatásához, amely jelenség a jelek „további” eltolódásához vezet.



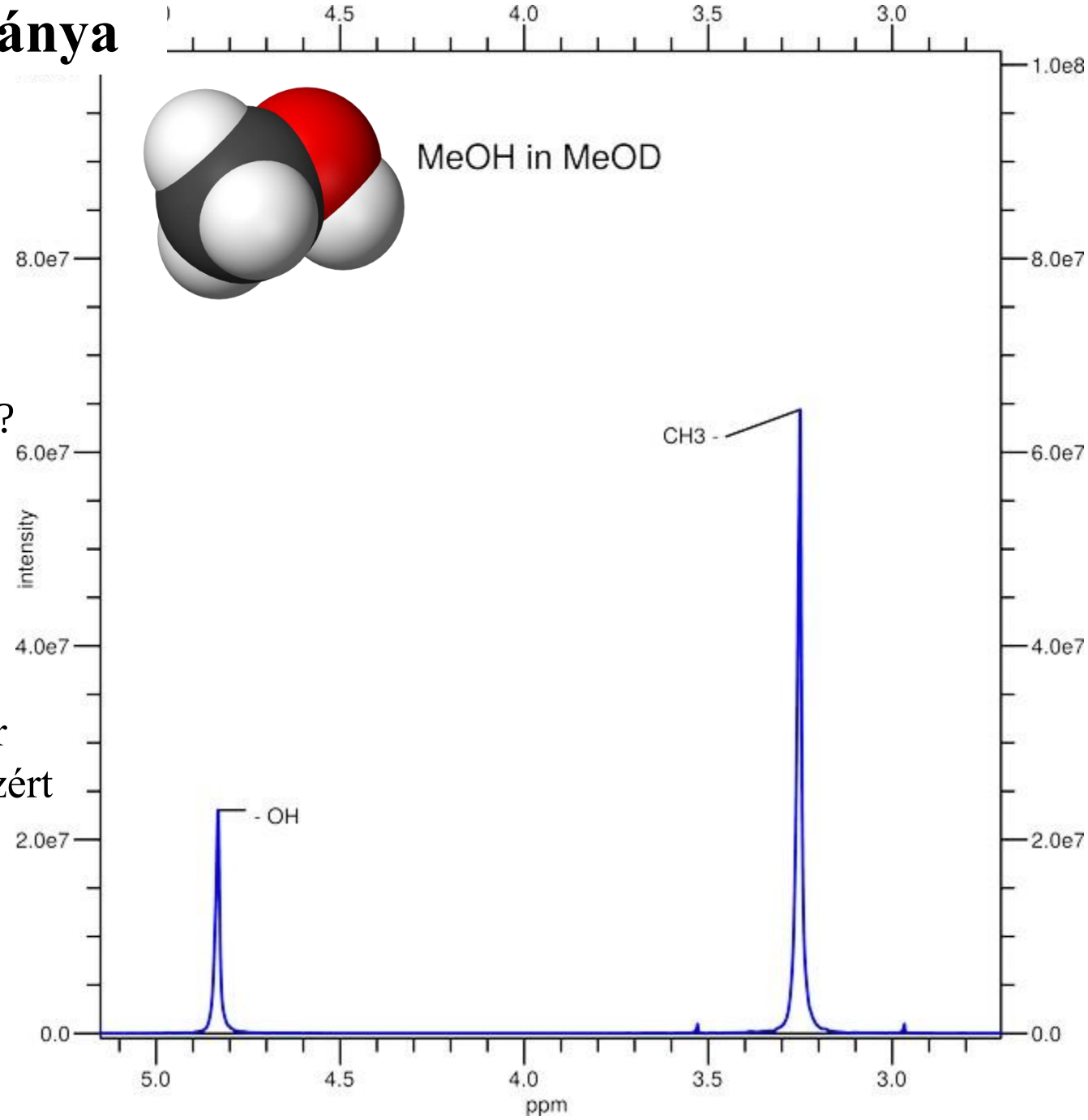
mérési paraméterek: T= 25 °C, oldószer: MeOD oldószer: DMSO-d_6 υ_{ref} := 700 MHz

Az ^{1}H-multiplicitás hiánya

megfigyelés: a MeOH/MeOD ^{1}H-NMR-spektrumában 2 szingulet azonosítható 2 eltérő kémiai környezetben.

kérdés: Miért szingulettek a jelek?

magyarázat: a MeOH alkoholos hidrogénatomja „folyamatosan cseréli” a kémiai környezetét, mivel rendre más és más oldószer molekula környezetében van, s ezért a jelek multiplicitása „nem tud kifejlődni”, csak kiátlagolódni.



mérési paraméterek: T= 25 °C, oldószer: MeOD, υ_{ref} :=700 MHz viszonyítási referencia, a TMS H-atomjai: $\Delta\delta$= 0 ppm

*The exceptionally **strong H-bond** acceptor quality of **DMSO** is demonstrated here by the large downfield shift of the methanol hydroxyl proton, compared with a slight upfield shift of the methyl signal.*
The expected spin coupling patterns shown above are also observed in this solvent. Although acetone and acetonitrile are better hydrogen-bond acceptors than chloroform, they are not as effective as DMSO.

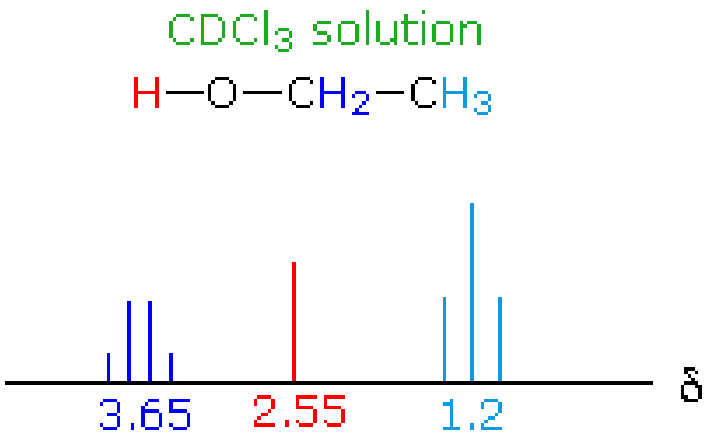
1H Chemical Shifts of Methanol in Selected Solvents

Solvent	$CDCl_3$	CD_3COCD_3	CD_3SOCD_3	$CD_3C{\equiv}N$
CH_3–O–H				
CH_3	3.40	3.31	3.16	3.28
O–H	1.10	3.12	4.01	2.16

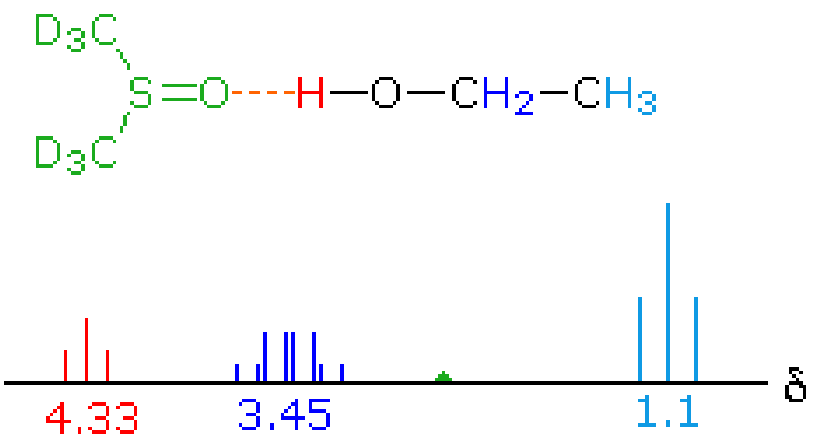
https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/Spectrpy/nmr/nmr2.htm

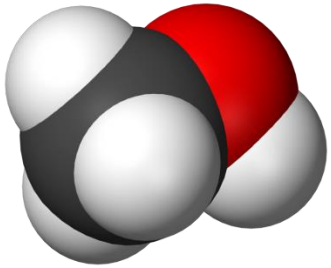
Feladat:

Az EtOH 1H spektruma és annak multiplicitása $CHCl_3$ és DMSO-ban



J_{HH} = 7 Hz
J_{HH} = 5 Hz





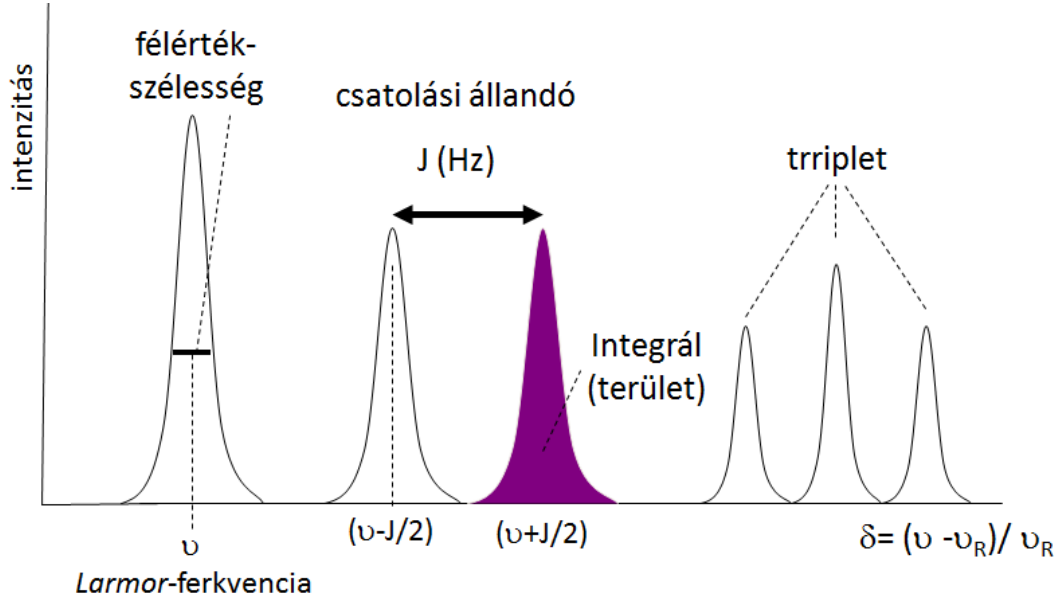
Összefoglalás:

1. kémiai eltolódás (δ-skála)

A magokra a külső B_0 mágneses téren kívül hat a szomszédos atommagok árnyékolása is. Ezért az NMR-jelek eltérőek lesznek minden nem-azonos kémiaikörnyezetű mag esetében.

2. spin-spin indirekt csatolás (J)

Magspin-magspin csatolás következtében a jelek több jelre hasadnak fel, multiplettet adnak, amelyek jellege és relatív intenzitása a molekulára jellemző.

3. integrál

Az NMR-jelek integrálja az azt alkotó atomok számáról ad információt. Integrál-arányok megegyeznek a magok számának arányával.