



TÁMOP-4.1.1.F-14/1/KONV-2015-0006

SZTE TTIK, KTCS, 1a) Duális és moduláris
képzésfejlesztés a mesterképzéshez

Spektroszkópiai módszerek 2.

Pálinkó István, egyetemi tanár

SZÉCHENYI 2020



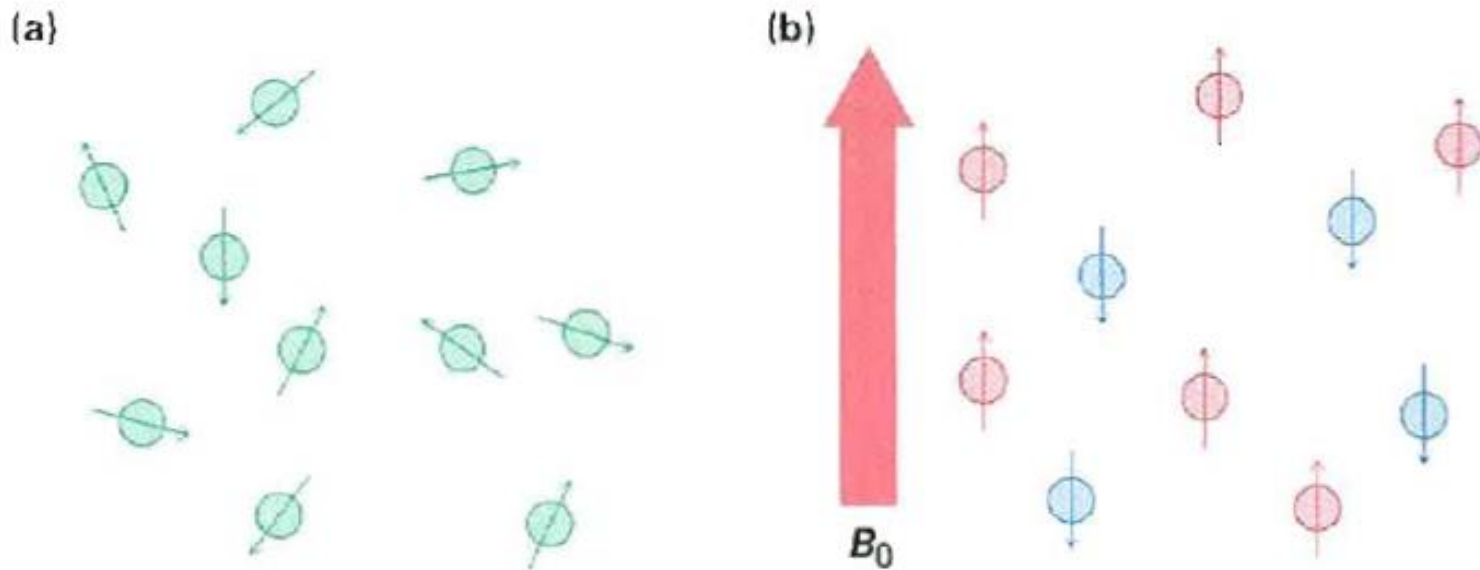
MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

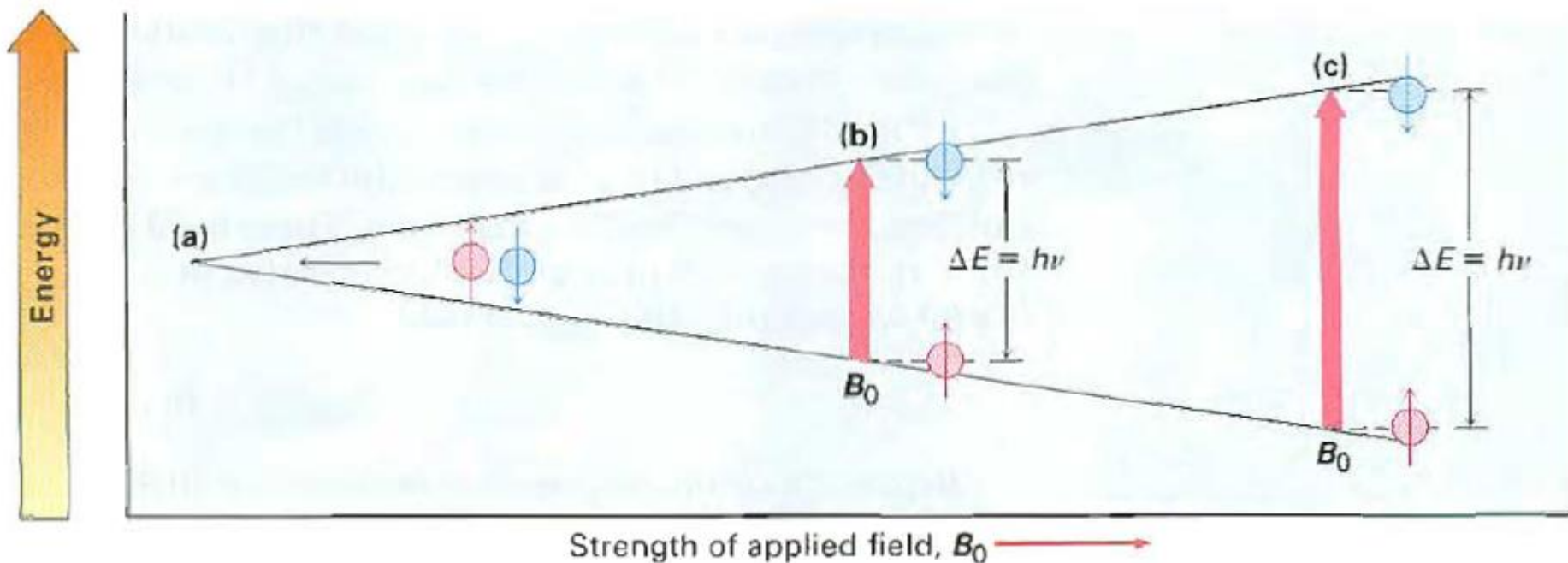
NMR spektroszkópia



magspinek rendeződése külső mágneses tér hatására

az eredő magspin nem nulla, ha a magot alkotó nukleonok közül legalább az egyik páratlan – a szerves kémiában leggyakrabban használt magok ^1H és ^{13}C

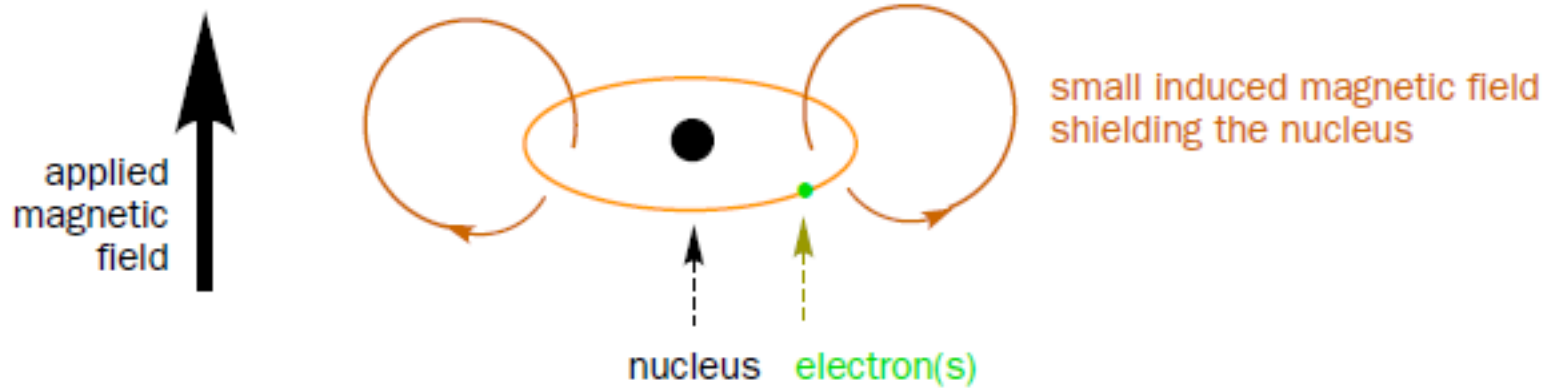
az energiaszintek közti távolság függése a külső mágneses tértől



$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi$$

az energiaszintek közötti távolság néhány Hz-től néhány száz Hz-ig terjed, a mágnes térerejétől (frekvenciájától) függően – ez a rádiófrekvenciás tartomány

shielding of nuclei from an applied magnetic field by electrons:



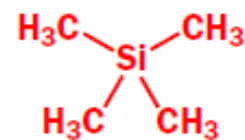
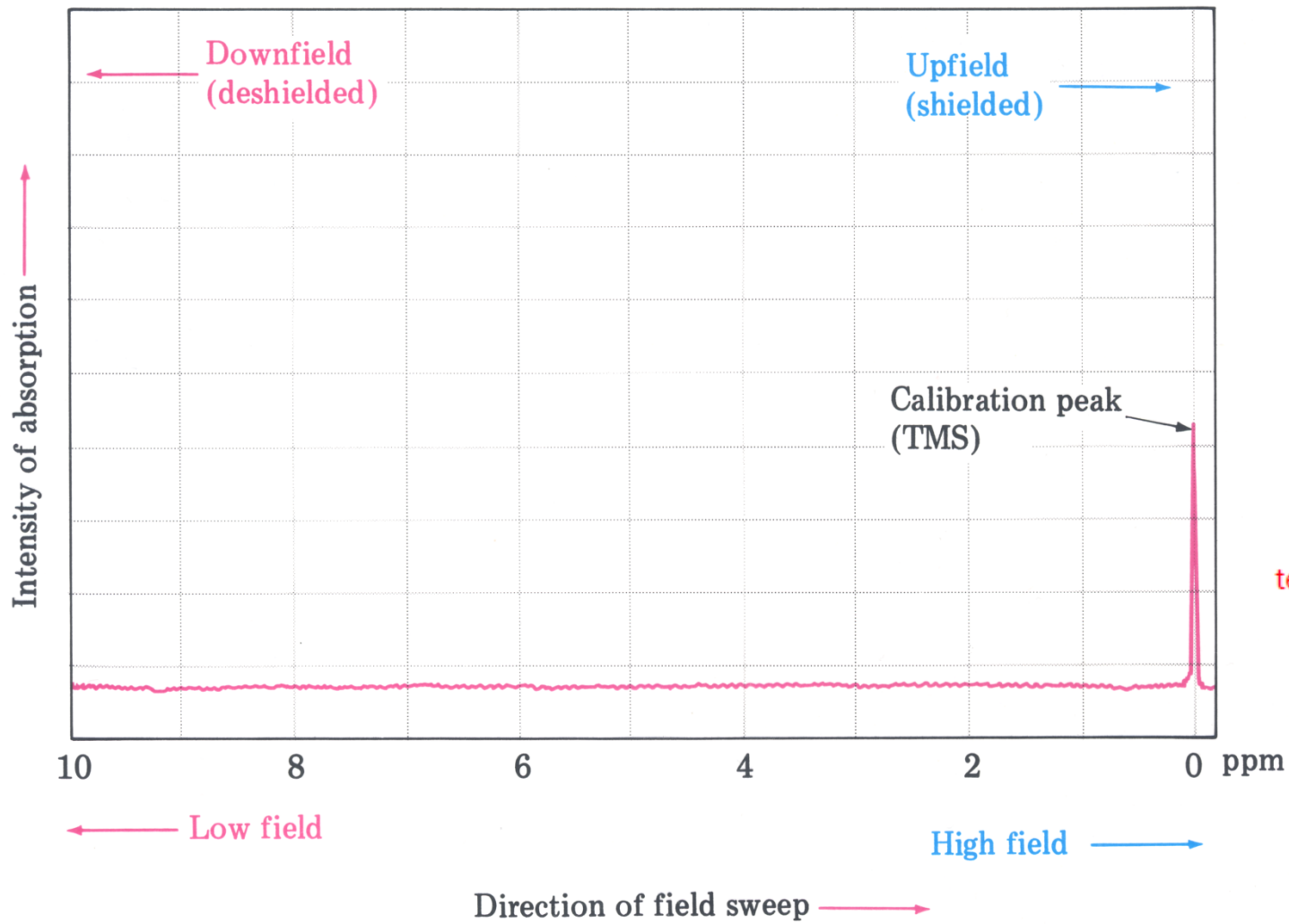
$$B_{\text{effective}} = B_{\text{applied}} - B_{\text{local}}$$

fontos NMR-aktív magok és néhány tulajdonságuk

Isotope	Spin quantum no. I	Natural abundance (%)	NMR frequency (MHz) at 7.05 T
^1H	1/2	99.98	300
^{11}B	$3 \times 1/2$	80.42	96.25
^{13}C	1/2	1.11	75.43
^{14}N	1	99.63	21.67
^{15}N	1/2	0.37	30.40
^{17}O	$5 \times 1/2$	0.037	40.67
^{19}F	1/2	100	282.23
^{29}Si	1/2	4.7	59.6
^{31}P	1/2	100	121.44

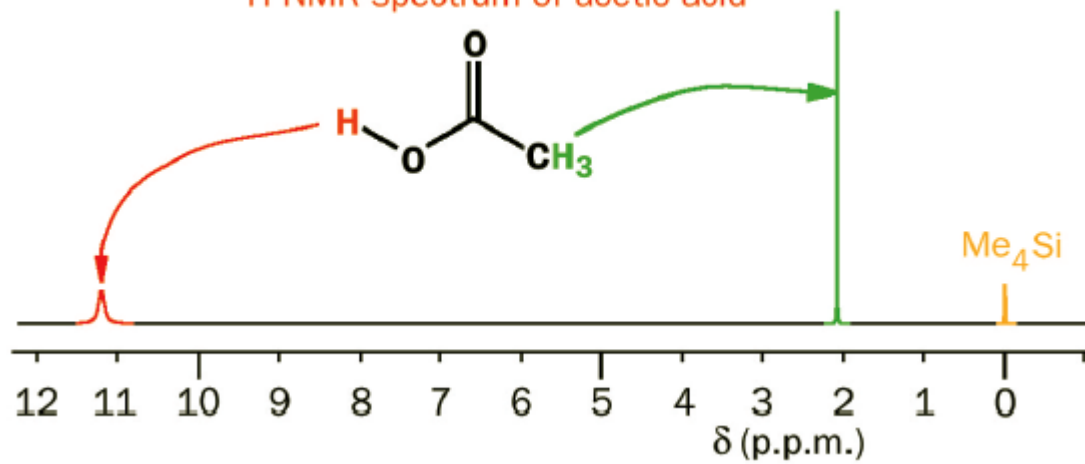
az ^1H NMR spektrumokból nyerhető információk:

- a protonok kémiai környezete**
- az egymástól kémiailag különböző környezetben lévő protonok relatív száma**
- az egymástól kémiailag különböző környezetben lévő protonok "szomszédsági viszonyai"**

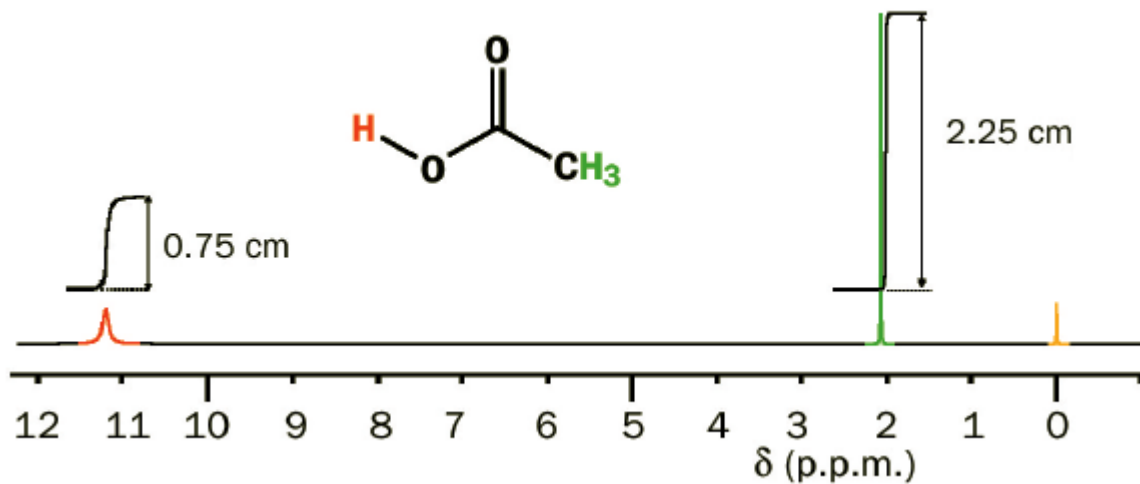


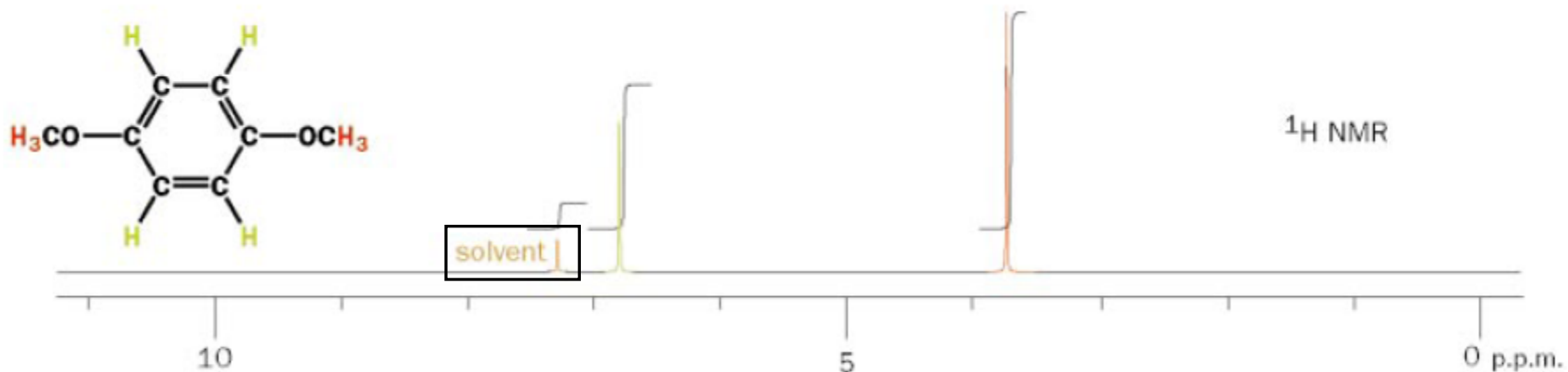
tetramethylsilane, TMS

^1H NMR spectrum of acetic acid



^1H NMR - integrált

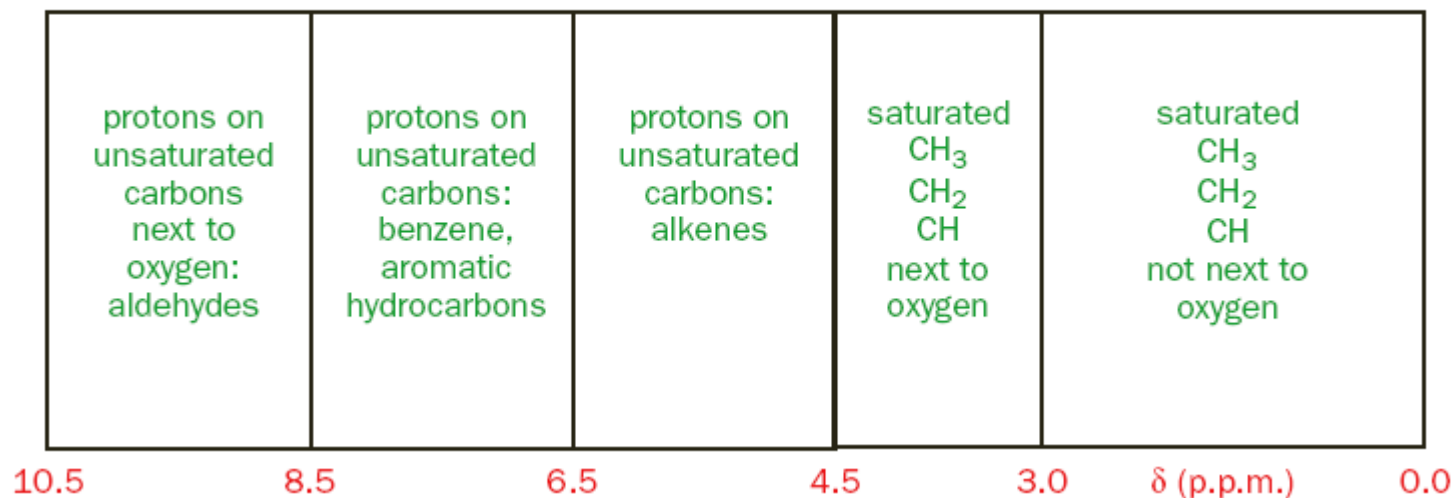




deuterált oldószereket használunk: (D_2O , CDCl_3 , stb.)
- ne feledjük, a D atommag is NMR aktív, csak más frekvenciákon rezonál

regions of the proton NMR spectrum

Me₄Si



a kémiai eltolódást befolyásoló tényezők (durva közelítés)

a kapcsolódó atom(ok) elektronegativitása

Atom	Electronegativity	Compound	^1H NMR shift, p.p.m.
Li	1.0	$\text{CH}_3\text{-Li}$	-1.94
Si	1.9	$\text{CH}_3\text{-SiMe}_3$	0.0
N	3.0	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	2.41
O	3.4	$\text{CH}_3\text{-OH}$	3.50
F	4.0	$\text{CH}_3\text{-F}$	4.27

a kapcsolódó atomok száma

	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
^1H NMR shift, p.p.m.	3.06	5.30	7.27
^{13}C NMR shift, p.p.m.	24.9	54.0	77.2

a kémiai eltolódást befolyásoló tényezők (finomabb közelítés)

a proton(oka)t hordozó (szén)atomhoz kapcsolódó csoport elektronszívó képessége határozza meg a kémiai eltolódást (ez legfeljebb csak nagyjából jellemezhető az elektronegativitással)

● Approximate chemical shifts for methyl groups

No electron-withdrawing functional groups

Me at about 1 p.p.m.



Less electron-withdrawing functional groups X

MeX at about 2 p.p.m.
(i.e. add 1 p.p.m.)

carbonyl groups: acids (CO₂H),
esters (CO₂R), ketones (COR),
nitriles (CN)

amines (NHR)

sulfides (SR)

More electron-withdrawing functional groups X

MeX at about 3 p.p.m.
(i.e. add 2 p.p.m.)

oxygen-based groups:
ethers (OR), esters (OCOR)

amides (NHCOR)

sulfones (SO₂R)

● Chemical shifts of protons in CH, CH₂, and CH₃ groups with no nearby electron-withdrawing groups

CH group

CH₂ group

CH₃ group

0.4 p.p.m. downfield

0.4 p.p.m. downfield

1.7 p.p.m.

1.3 p.p.m.

0.9 p.p.m.

approximate guide
to group shifts in
proton NMR spectra

CH 1.7 CH₂ 1.3 CH₃ 0.9



2 p.p.m.

1 p.p.m.

oxygen
halogens
nitro
NCOR

alkene, aryl
carbonyl, nitrile
sulfur
nitrogen

shift 1 p.p.m.



includes:
aldehydes -CHO
ketones -COR
acids -CO₂H
esters -CO₂R
amides -CONH₂

alkene	—C=C
alkyne	$\text{—C}\equiv\text{CR}$
nitrile	$\text{—C}\equiv\text{N}$
carbonyl	—C=O
thiol	—SH
sulfide	—SR

shift 1.5 p.p.m.



includes:
benzene -Ar
heterocycles
e.g. pyridine

aryl ring	—Ar
amine	—NH_2
sulfoxide	$\begin{array}{c} \text{—S—R} \\ \\ \text{O} \end{array}$

shift 2 p.p.m.



includes:
chloride -Cl
bromide -Br
iodide -I

alcohol	—OH
ether	—OR
amide	—NHCOR
halide	—Hal
sulfone	$\text{—SO}_2\text{R}$

shift 2.5 p.p.m.



aryl ether	—OAr
------------	---------------

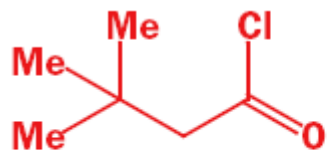
shift 3 p.p.m.



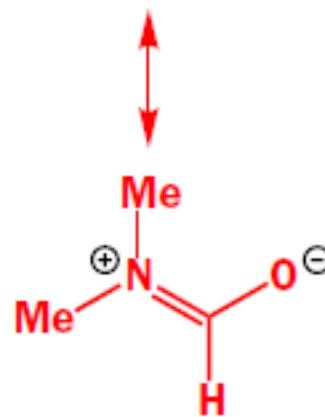
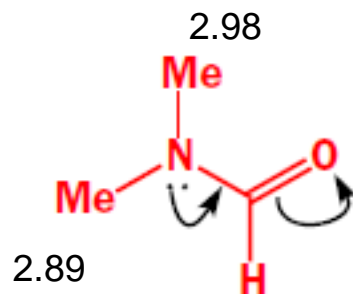
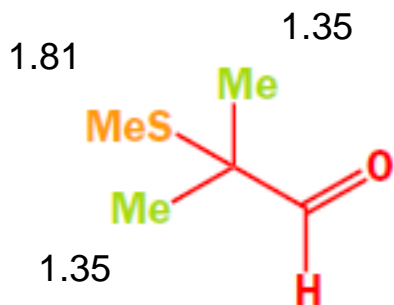
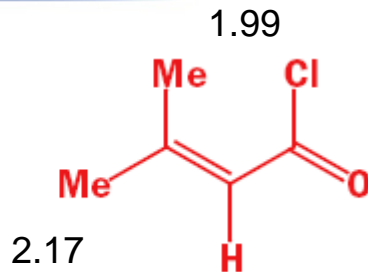
nitro	—NO_2
ester	—OCOR
fluoro	—F

finomságok

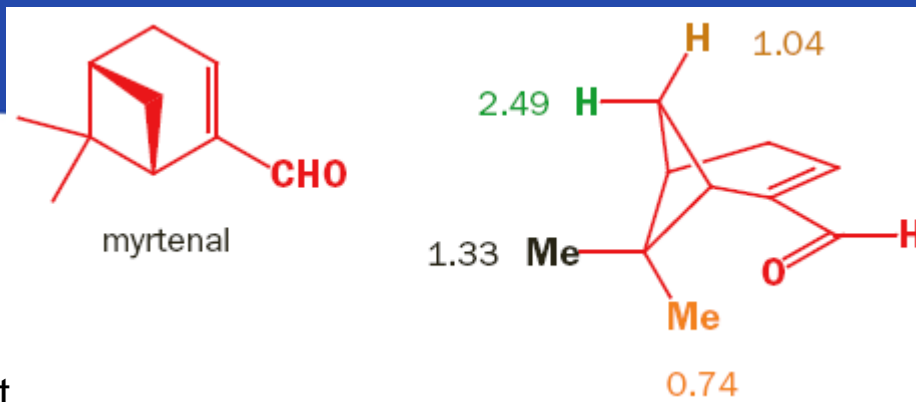
CH₃-csoport – a rotáció gátoltságának hatása



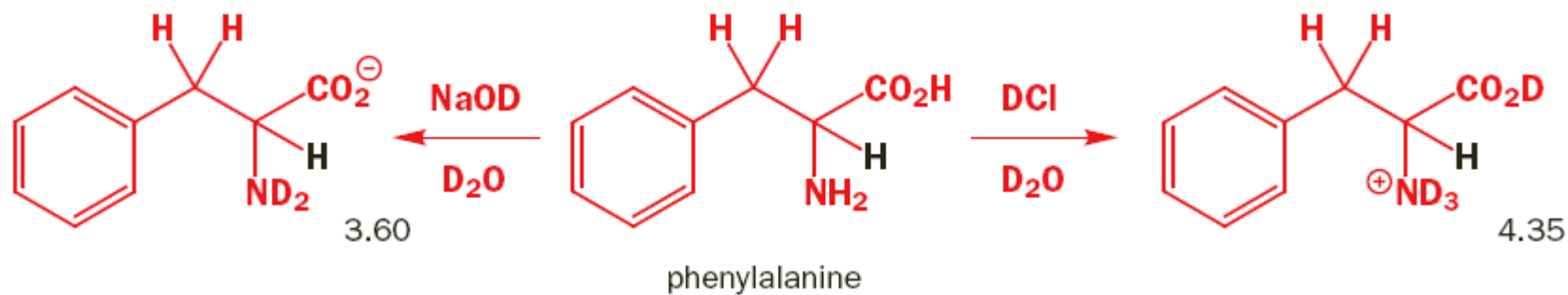
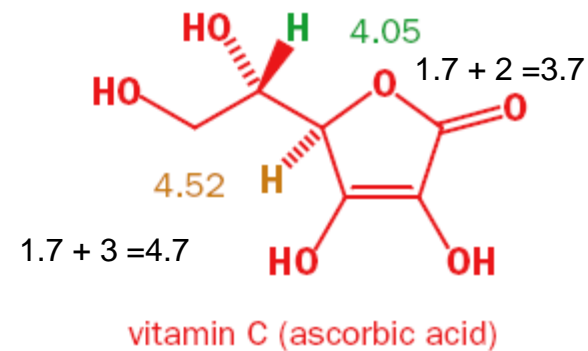
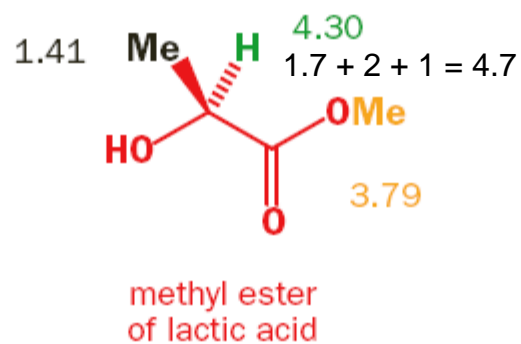
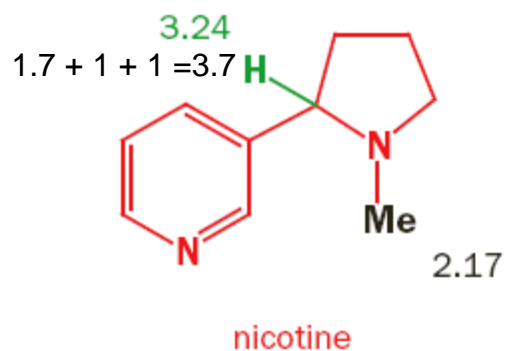
1.10 ppm mind a 9 protonra



CH₂-csoport



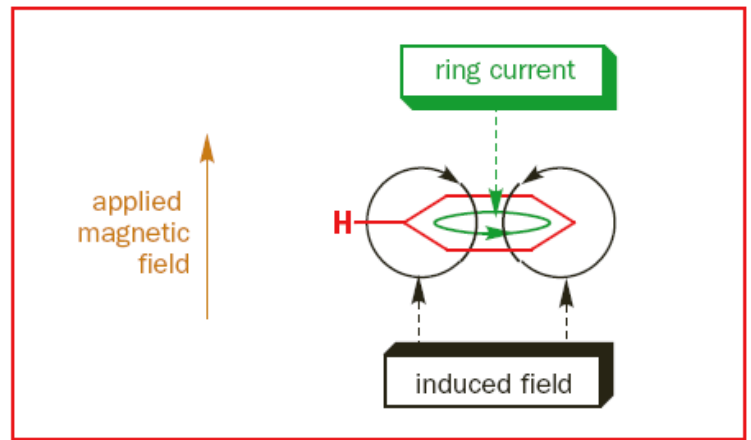
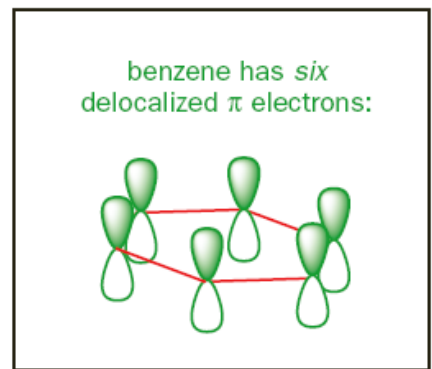
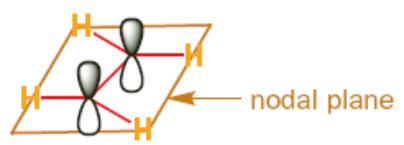
CH-csoport



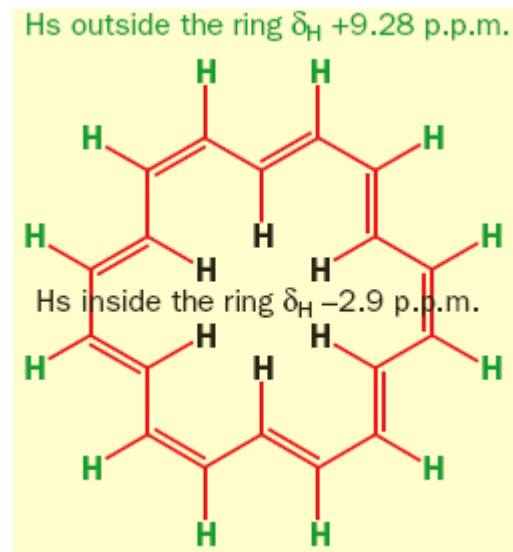
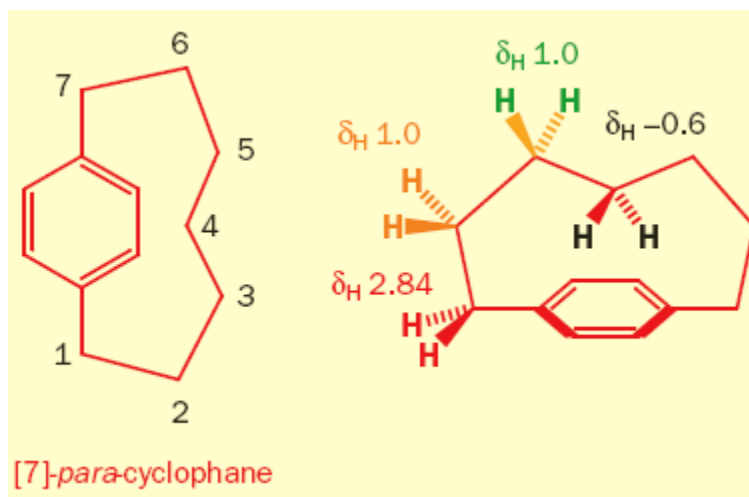
az alkén- és az aromásrégió – alapeset



^{13}C shift, p.p.m.	127.2	128.5
^1H shift, p.p.m.	5.68	7.27



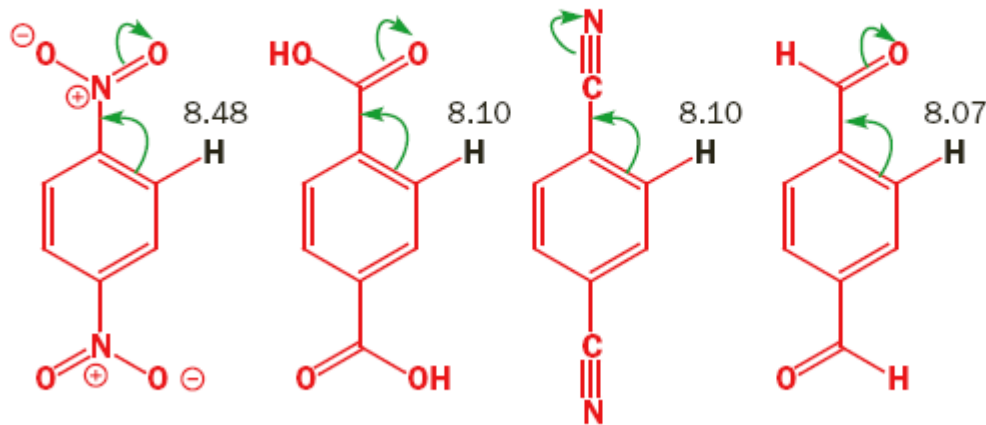
finomságok



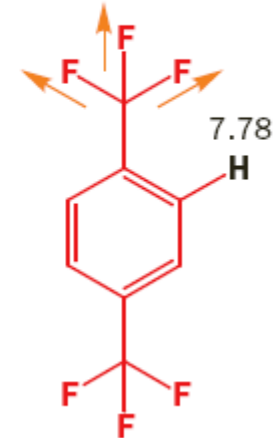
aromásrégió – elektronszívó és az elektronküldő csoportok hatása

electron-withdrawing groups

by conjugation

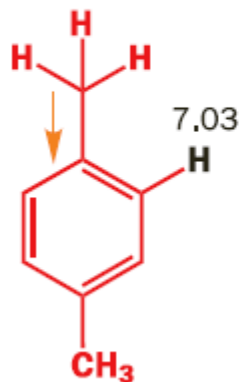


by inductive effect

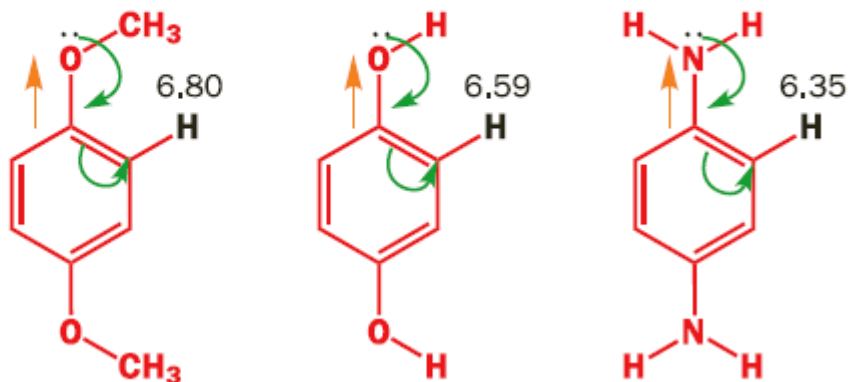


electron-donating groups

by inductive effect

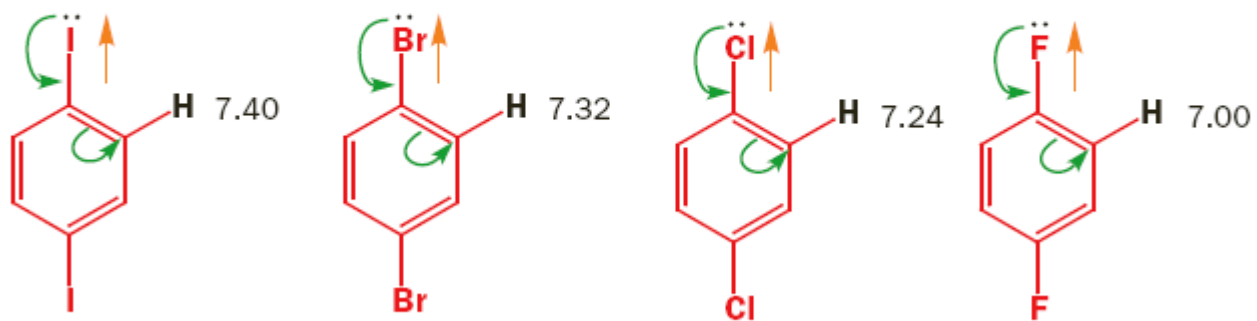


Balance between withdrawal by inductive effect and donation of lone pairs by conjugation. Electron donation wins:



electron-donating and -withdrawing groups

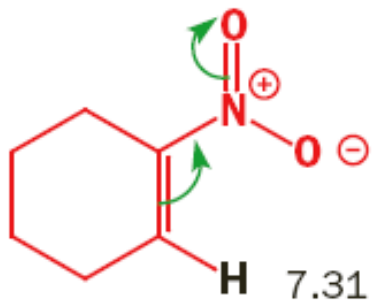
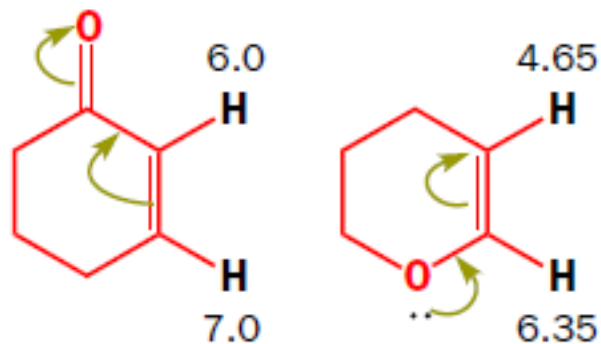
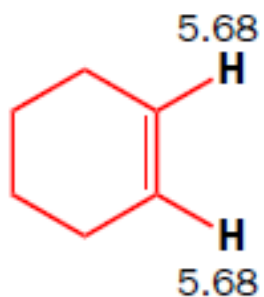
balance between withdrawal by inductive effect and donation of lone pairs by conjugation



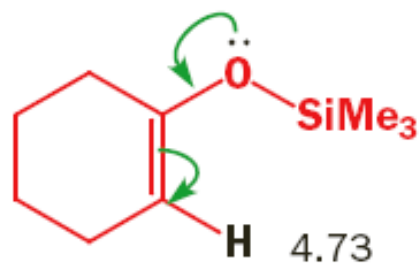
az elektronegativitások alapján pont ellenkező sorrendet várnánk

a magános elektronpár a fluornál van olyan méretű atomi pályán (2p), mint a benzol π -elektronjai (2p), ezért jelentős a visszadonálás; a visszadonálás annál kisebb mértékű minél "messzebről" történne

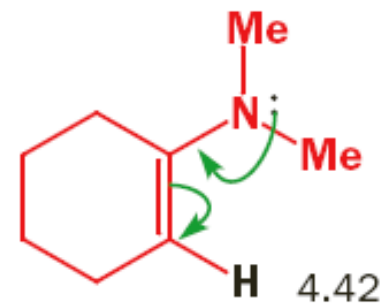
alkénrégió – elektronszívó és az elektronküldő csoportok hatása



electron-deficient
nitroalkene

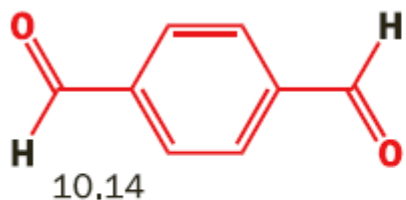


electron-rich
silyl enol ether

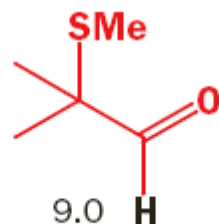


electron-rich
enamine

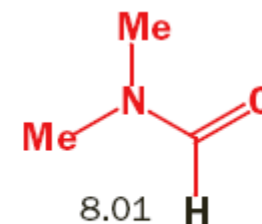
aldehidrégió – elektronszívó és az elektronküldő csoportok hatása



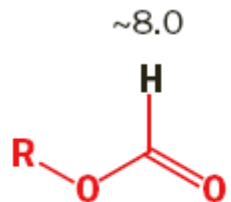
an aromatic aldehyde



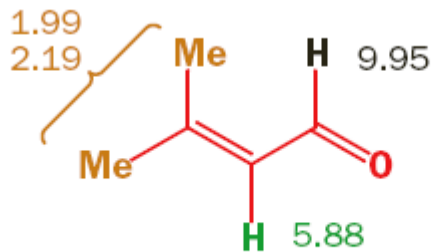
an aliphatic aldehyde



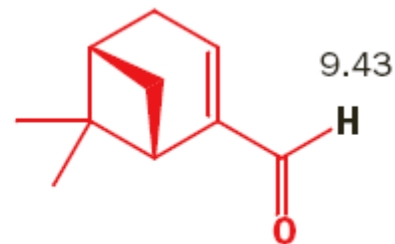
DMF



a formate ester

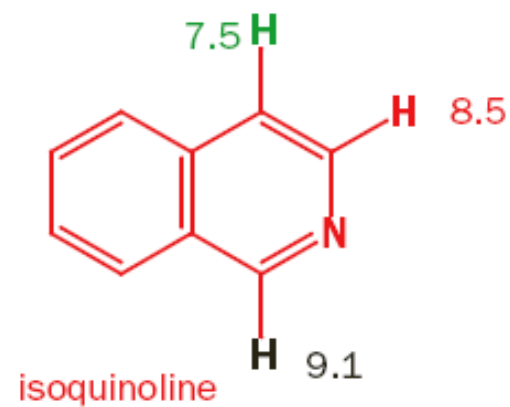
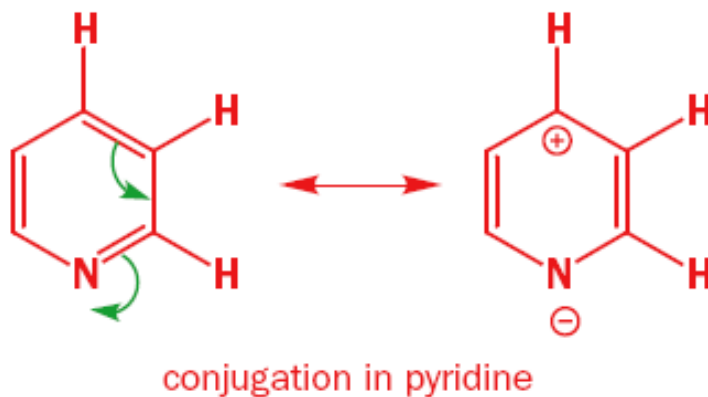
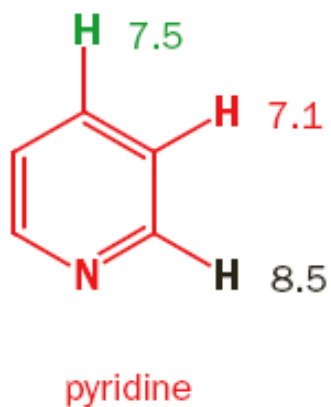
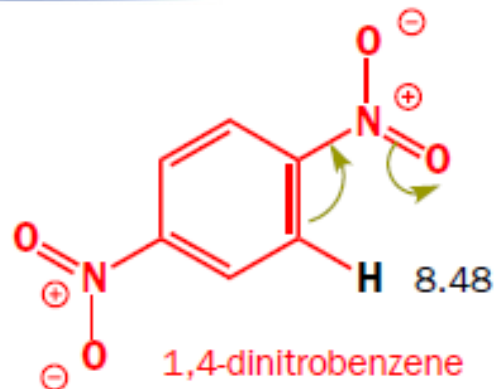
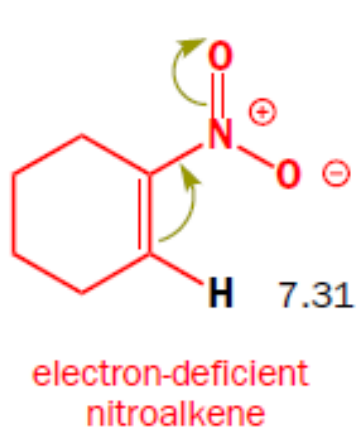


3-methylbut-2-enal



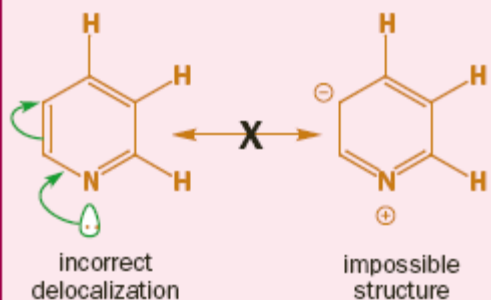
myrtenal

bár a következő molekulák nem aldehidek, van olyan protonjuk (esetleg protonjaik) amely (amelyek) az aldehidrégióban rezonál(nak)

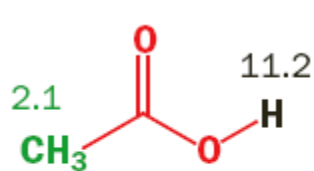




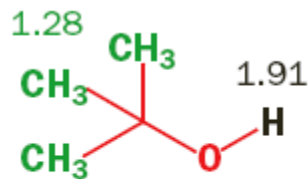
Please note that the alternative 'conjugation' shown in the structure below is wrong. The structure with two adjacent double bonds in a six-membered ring is impossible and, in any case, as you saw in Chapter 8, the lone pair electrons on nitrogen are in an sp^2 orbital orthogonal to the p orbitals in the ring. There is no interaction between orthogonal orbitals.



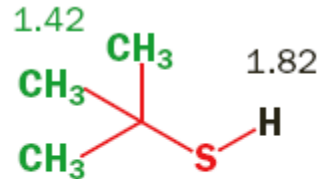
proton–heteroatom rezonanciák



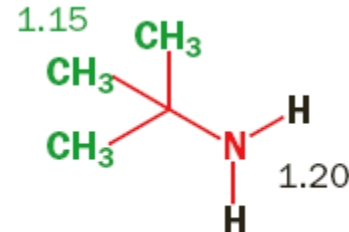
acetic acid



t-BuOH in CDCl₃



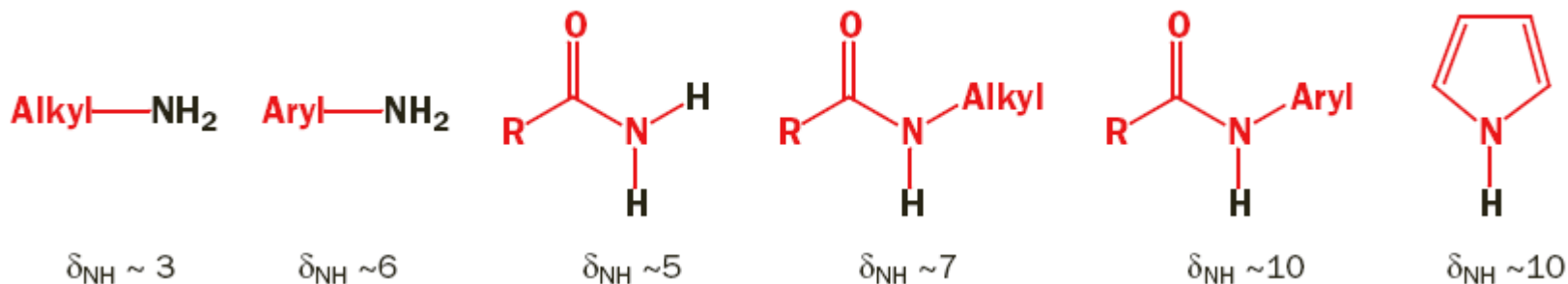
t-BuSH in CDCl₃

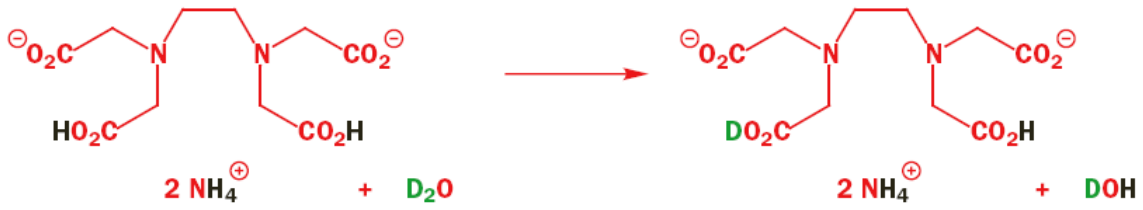
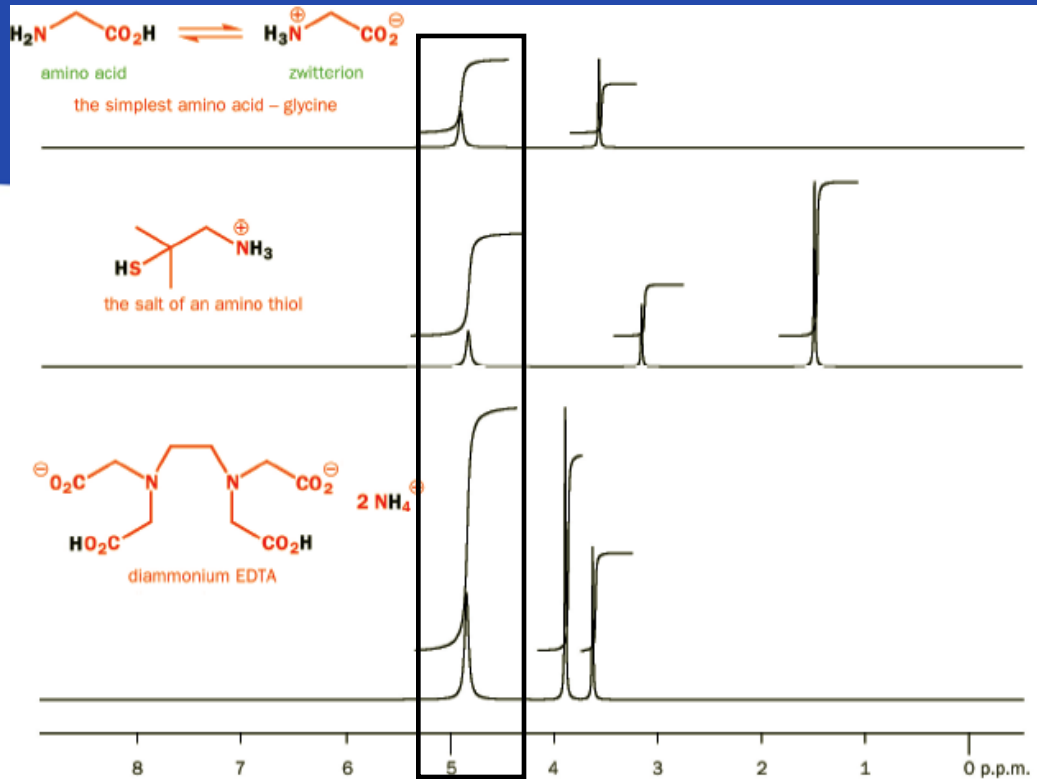


t-BuNH₂ in CDCl₃

Functional group	Alcohol ROH	Phenol ArOH	Carboxylic acid RCO ₂ H
pK _a	16	10	5
δ _H (OH), p.p.m.	2.0	5.0	>10

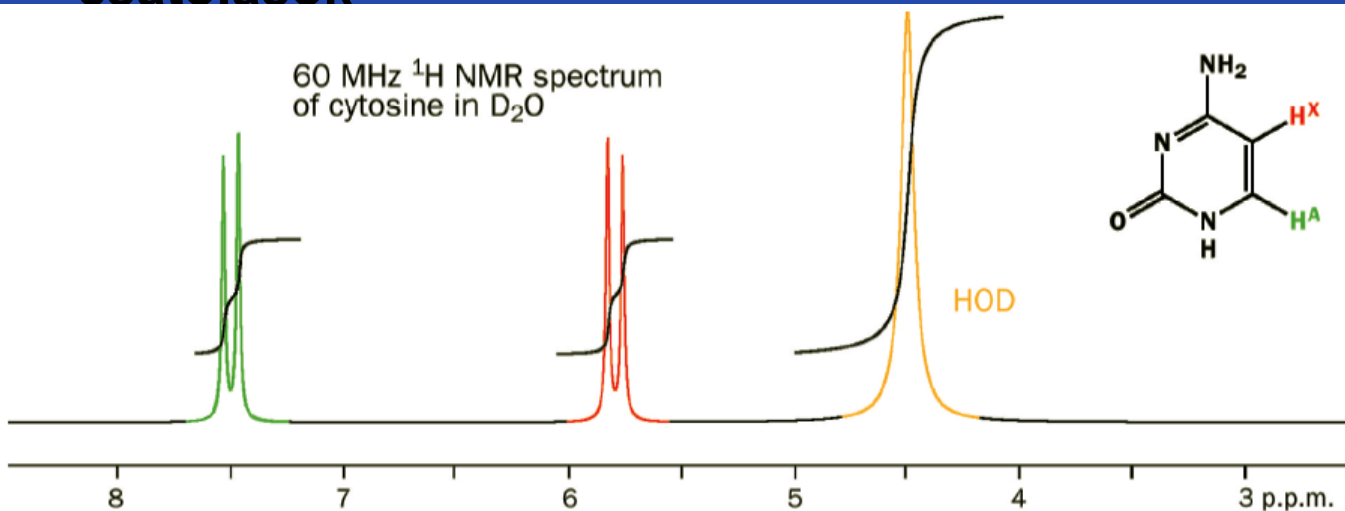
chemical shifts of NH protons



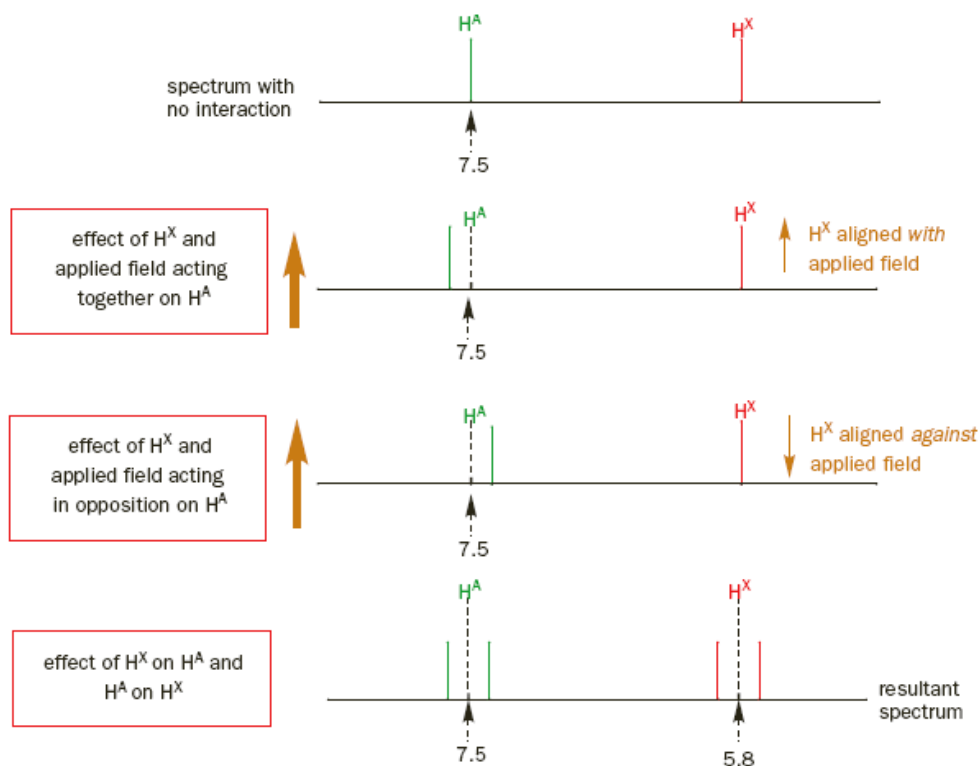


csatolások

60 MHz ^1H NMR spectrum of cytosine in D_2O

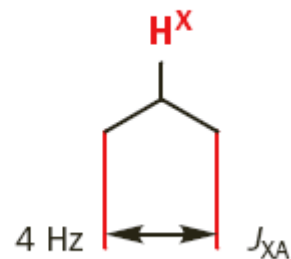
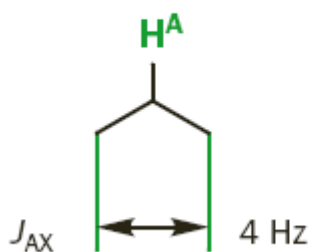


csak a szomszédos atomokon lévő protonok csatolnak



variációk ugyanarra a témára

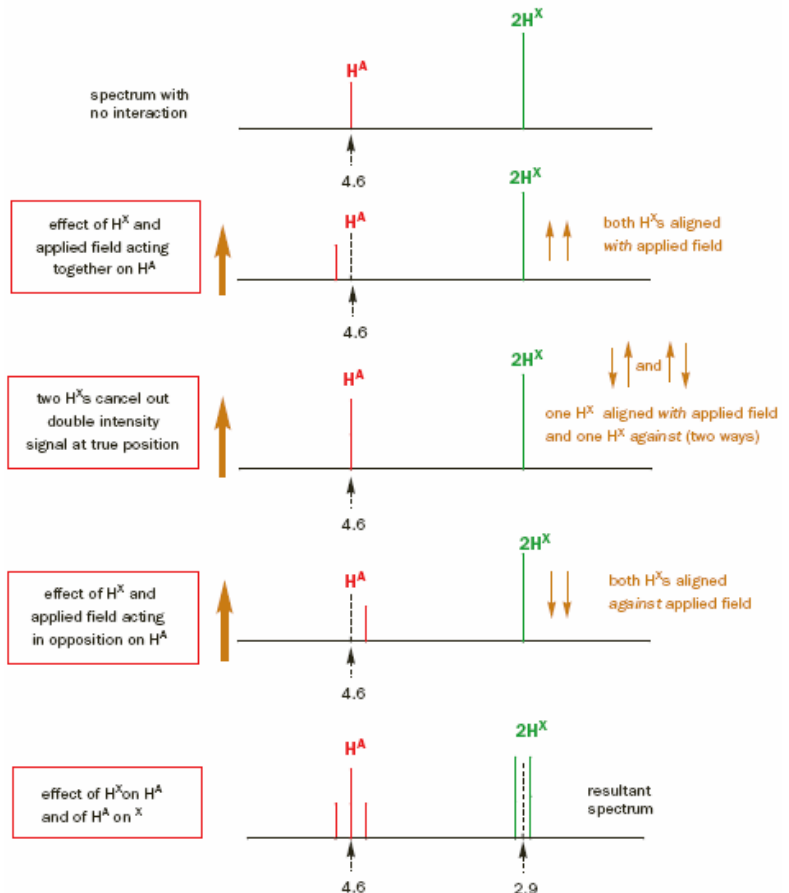
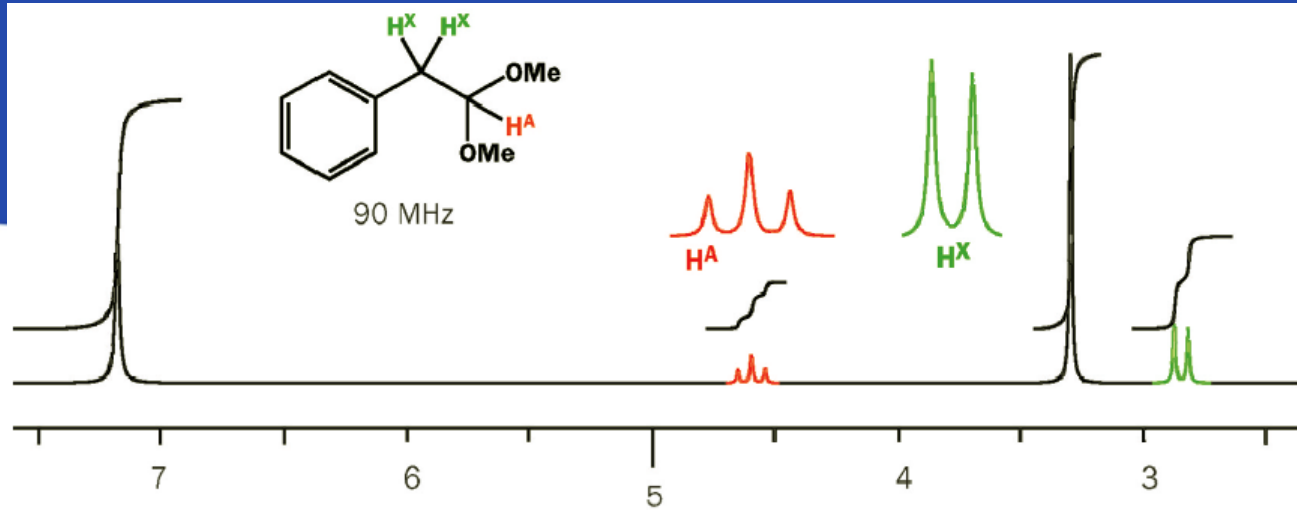
the two protons couple:



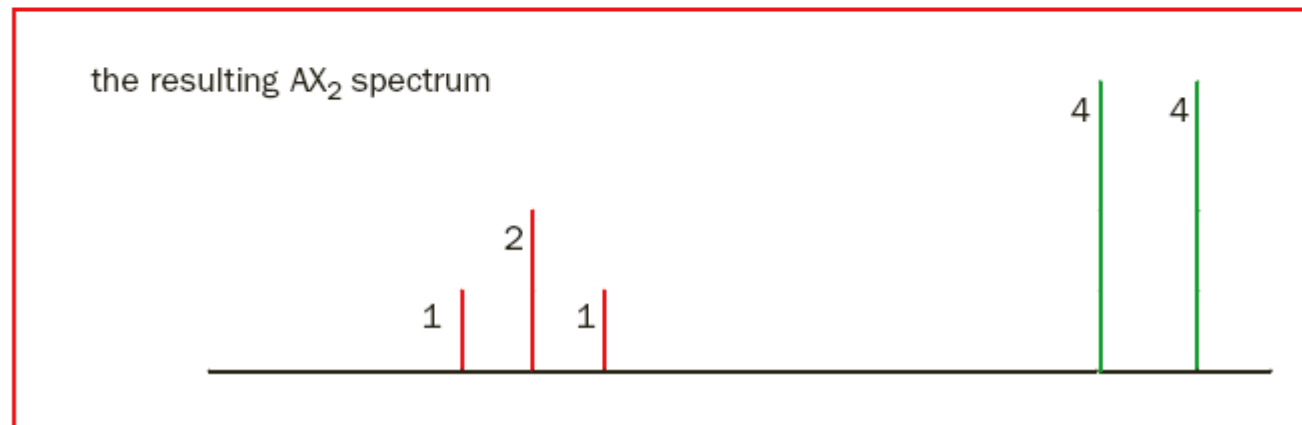
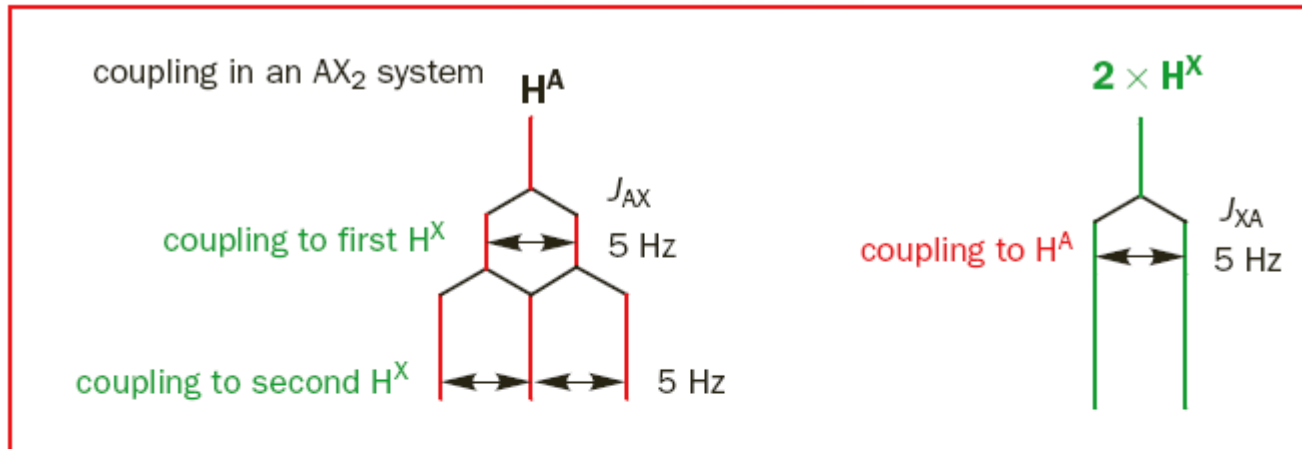
AX spinrendszer – két egyforma dublet nagyon különböző kémiai eltolódású protonok csatolásával

spectrum with coupling

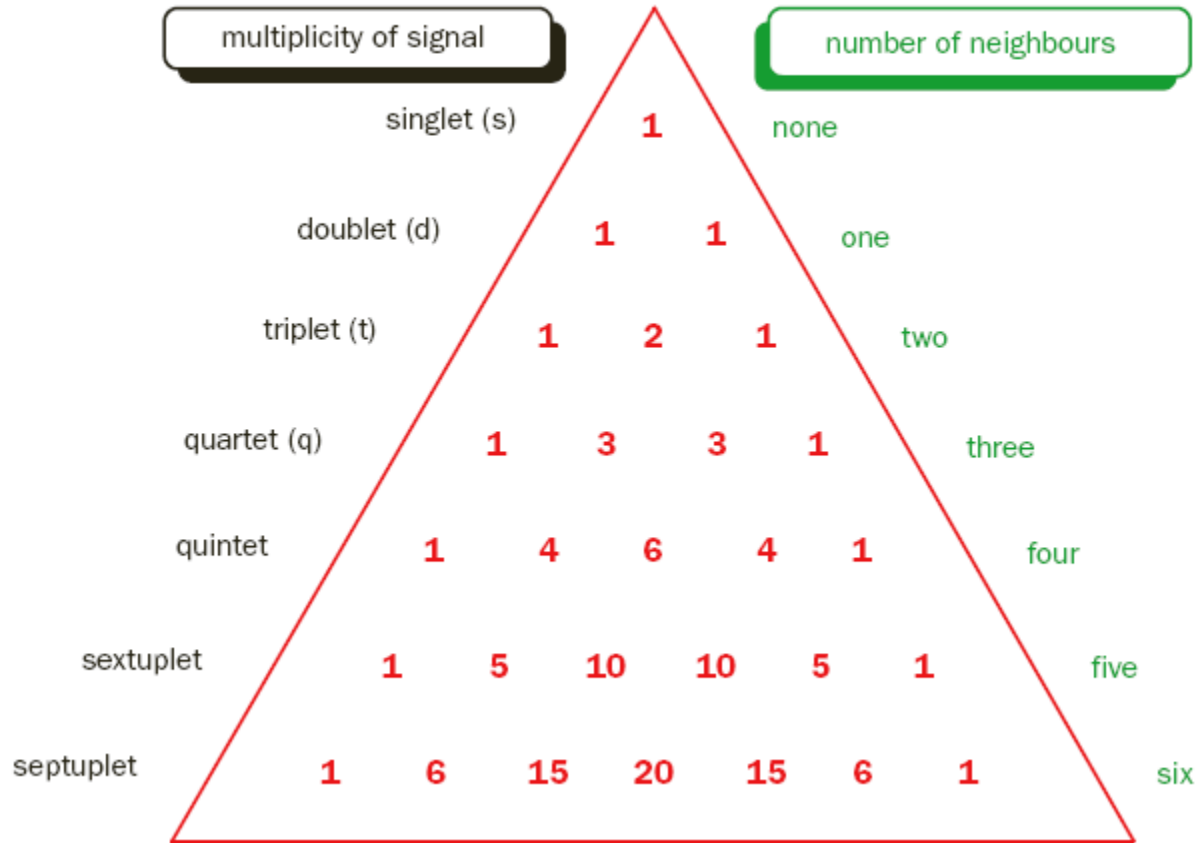




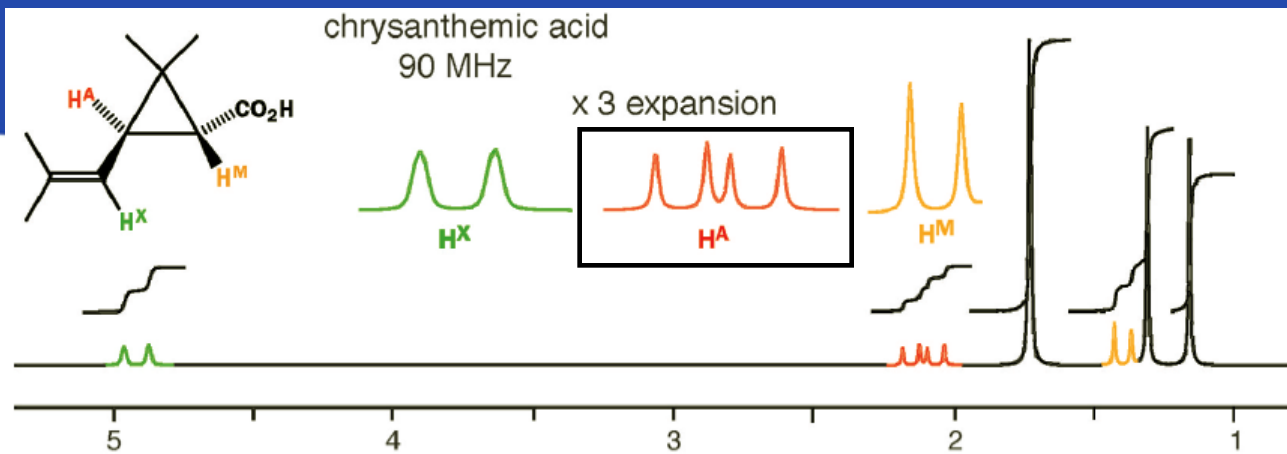
variációk ugyanarra a témára



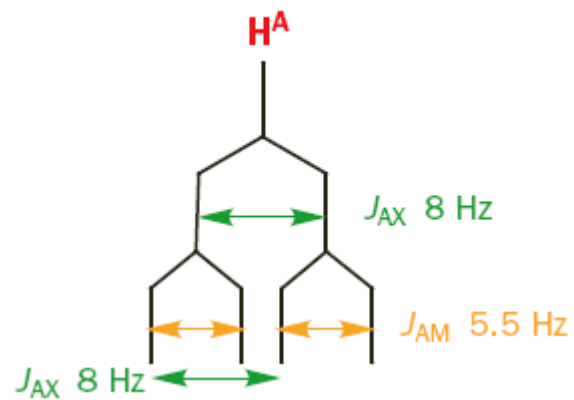
Pascal's triangle



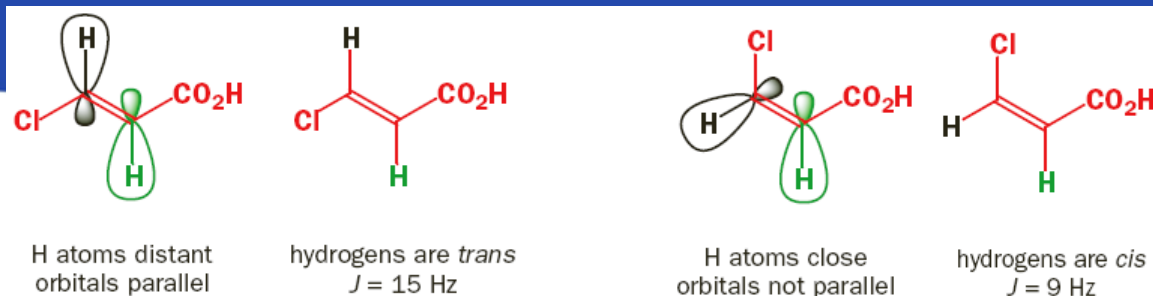
$n+1$ szabály: ha szomszédos atomon lévő protonok száma n , akkor az illető proton jele $n+1$ csúcsra hasad



AMX spinrendszer



a dublet dubletje (dd) vagy másként: torzult triplet



a csatolás kötésen keresztül történik (through bond): minél párhuzamosabbak a kötések, annál erősebb a kölcsönhatás (annál nagyobb a csatolási állandó)

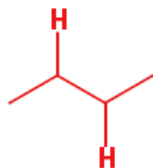
a csatolási állandó nagysága (a kölcsönhatás erőssége) három tényezőtől függ:

- a protonok (a kötések mentén vett) távolságától
- a két C-H kötés közötti szögtől
- a szubsztituensek elektronegativitásától

$^3J_{HH}$ coupling constants

– vicinális csatolás

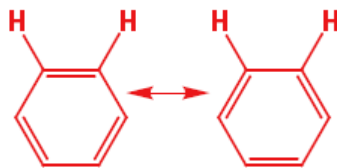
open chain
single bond



free rotation

$J \sim 7$ Hz

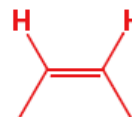
benzene ring
longer bond (0.5 π bond)



60° angle

J 8-10 Hz

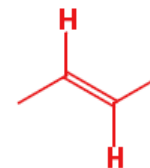
cis alkene
double bond



60° angle

J 10-12 Hz

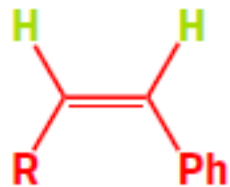
trans alkene
double bond



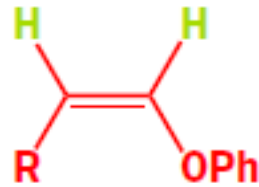
180° angle

J 14-18 Hz

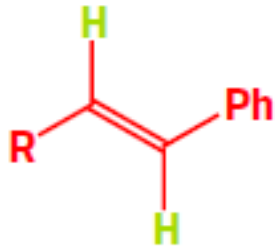
$${}^3J_{cis} = 11.5 \text{ Hz}$$



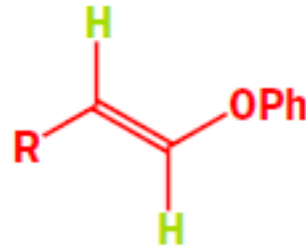
$${}^3J_{cis} = 6.0 \text{ Hz}$$



$${}^3J_{trans} = 16.0 \text{ Hz}$$



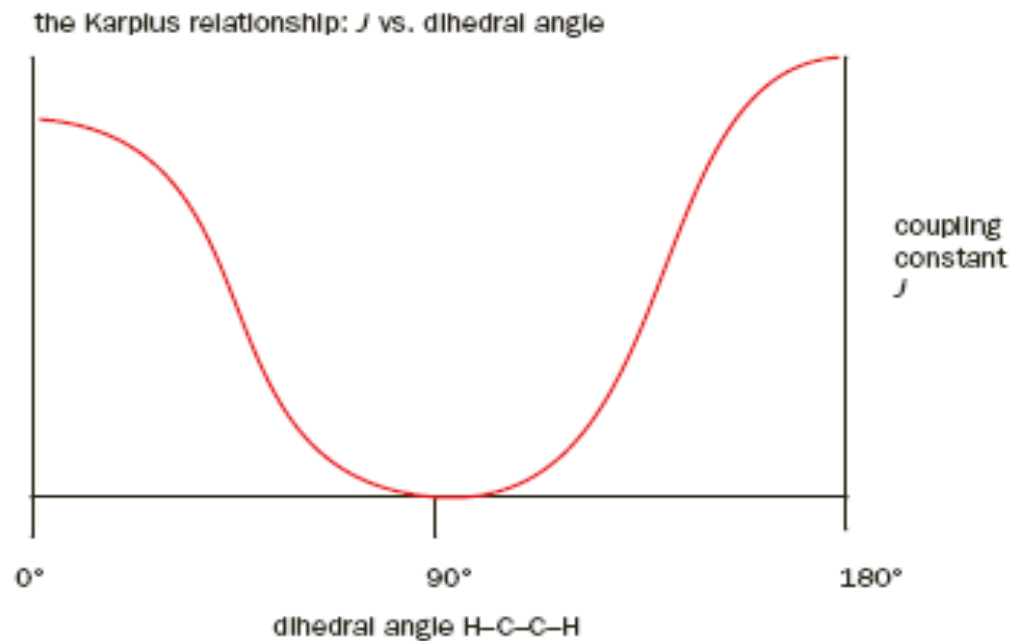
$${}^3J_{trans} = 12.0 \text{ Hz}$$



az elektronegatív szubsztituensek csökkentik a C–H kötés elektronsűrűségét,
így gyengítik a kölcsönhatást

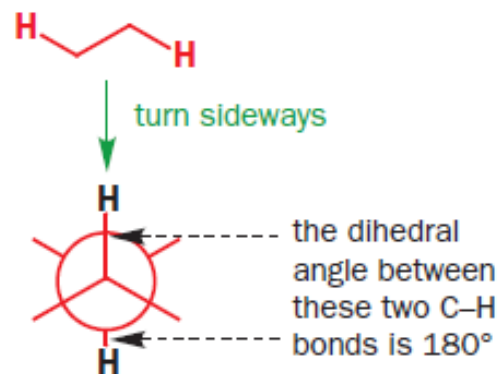
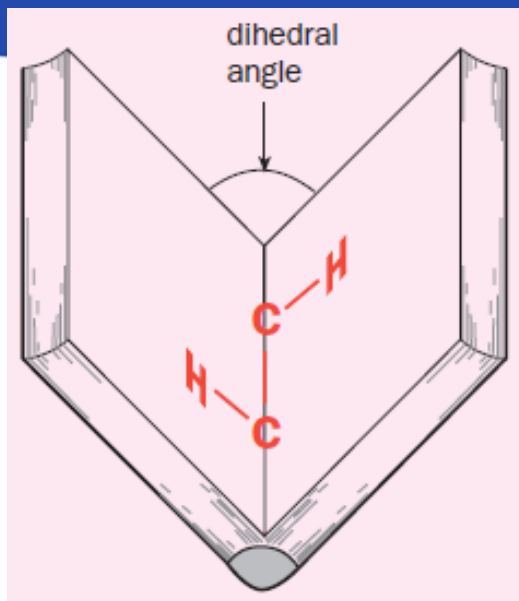
a 3J csatolási állandó alkalmas lehet konformáció-, illetve konfigurációmeghatározásra

összefüggés van a 3J csatolási állandó és a diéderes szög között

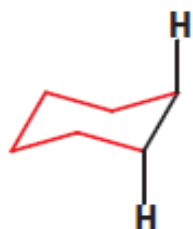


Karplus-összefüggés

mi az a diéderes szög?



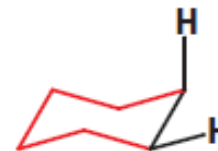
csatolási állandók



diaxial Hs
dihedral angle 180°
 $^3J \sim 10-12$ Hz

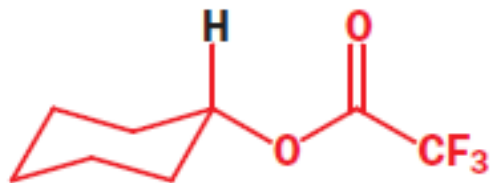


diequatorial Hs
dihedral angle 60°
 $^3J \sim 2-3$ Hz



axial/equatorial Hs
dihedral angle 60°
 $^3J \sim 3-5$ Hz

felhasználás konformációmeghatározásra



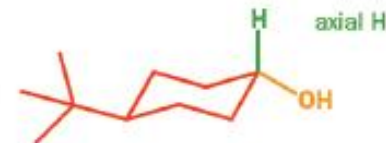
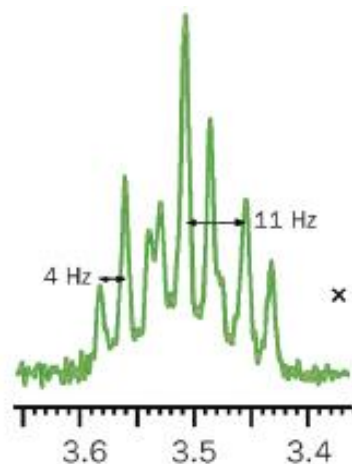
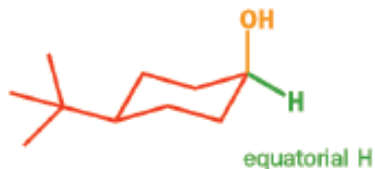
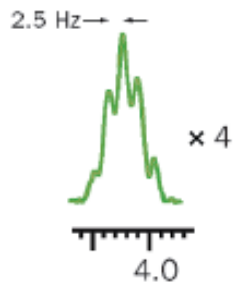
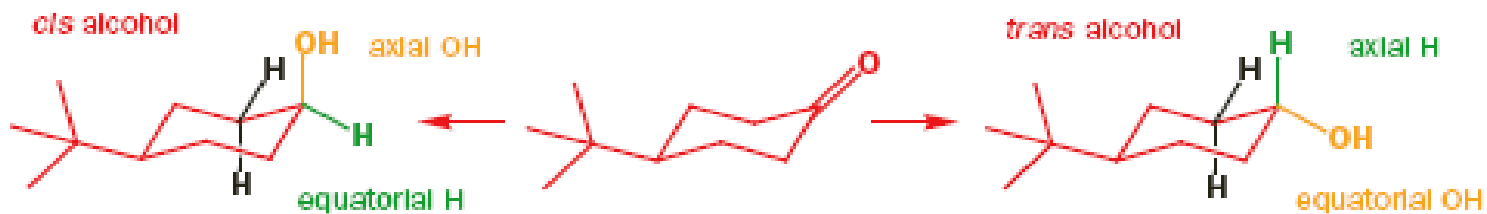
ezt a konformációt várjuk

^1H NMR adatok: 1H tt $J=$ 8.8 Hz és 3.8Hz

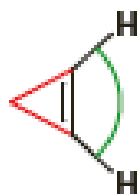
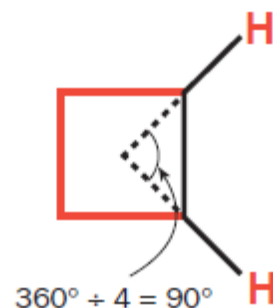
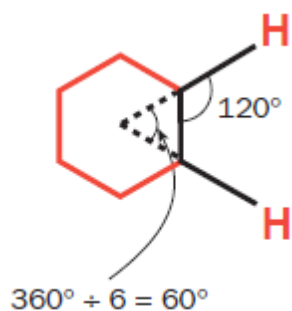
axiális helyzetű protonok csatolódása

ezt is kapjuk

felhasználás konfigurációmeghatározásra

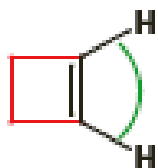


más szöget is érdemes megmérni



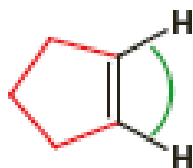
120°

$J = 0.5-1.5$



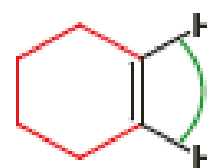
90°

$J = 2.5-4.0$



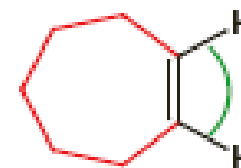
72°

$J = 5.0-7.0$



60°

$J = 8.5-11.0$

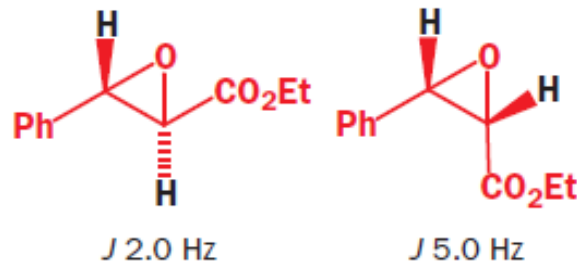
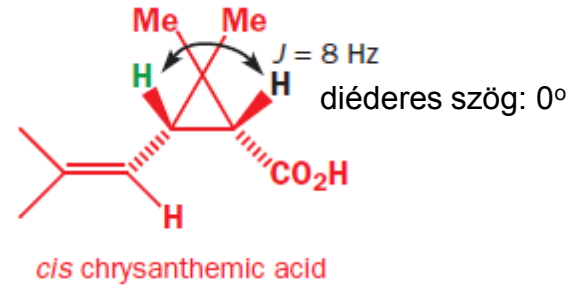
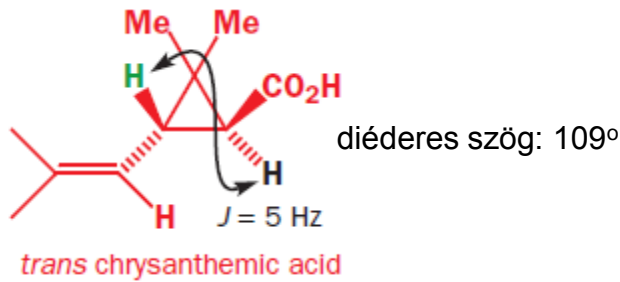
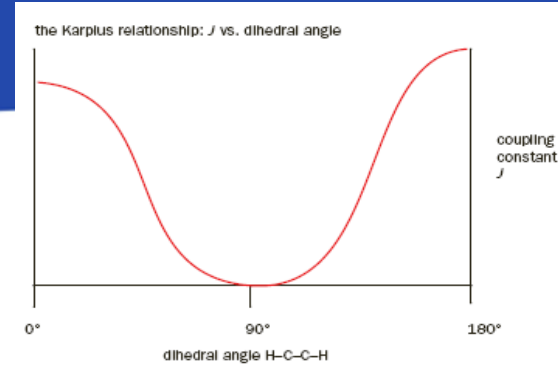
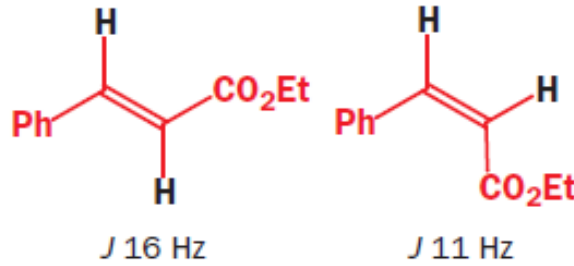


51°

$J = 9.0-12.5$

minél jobban szétterül a két hidrogén, annál kisebb a csatolódás lehetősége, azaz annál kisebb a csatolási állandó

konfigurációmeghatározás háromtagú gyűrű esetén



kisebbs csatolási állandók, mint a ciklopropánoknál, mert a C–C kötés hosszabb, és van egy elektronegatív szubsztituens (a gyűrűoxigén) is

konfigurációmeghatározás négytagú gyűrű esetén

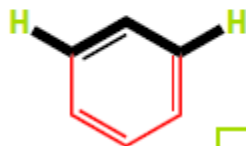
ugyanaz a helyzet, mint a háromtagú gyűrűk esetén, azaz a *cisz* csatolás nagyobb, mint a *transz*, de a csatolási állandók nagyobbak, mint a háromtagú gyűrűknél (kevesbé terülnek szét a hidrogének)

konfigurációmeghatározás öttagú gyűrű esetén

az öttagú gyűrű flexibilis, ezért a *cisz* csatolás kb. ugyanakkora, mint a *transz*

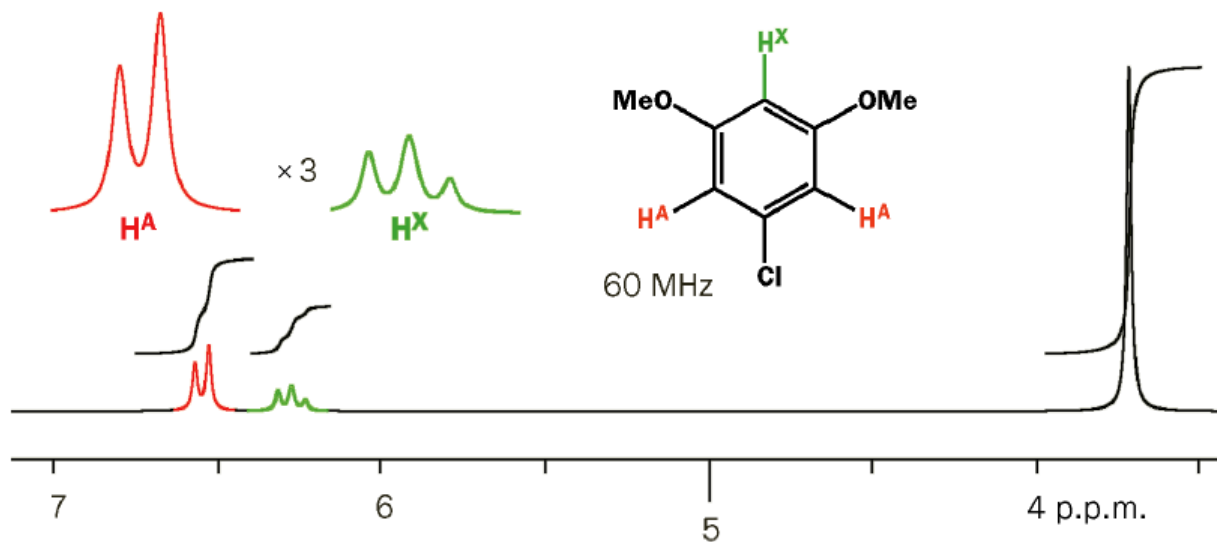
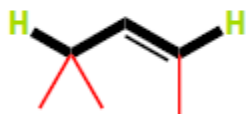
a hosszútávú csatolás többnyire zérus kivéve néhány speciális esetet:

meta coupling

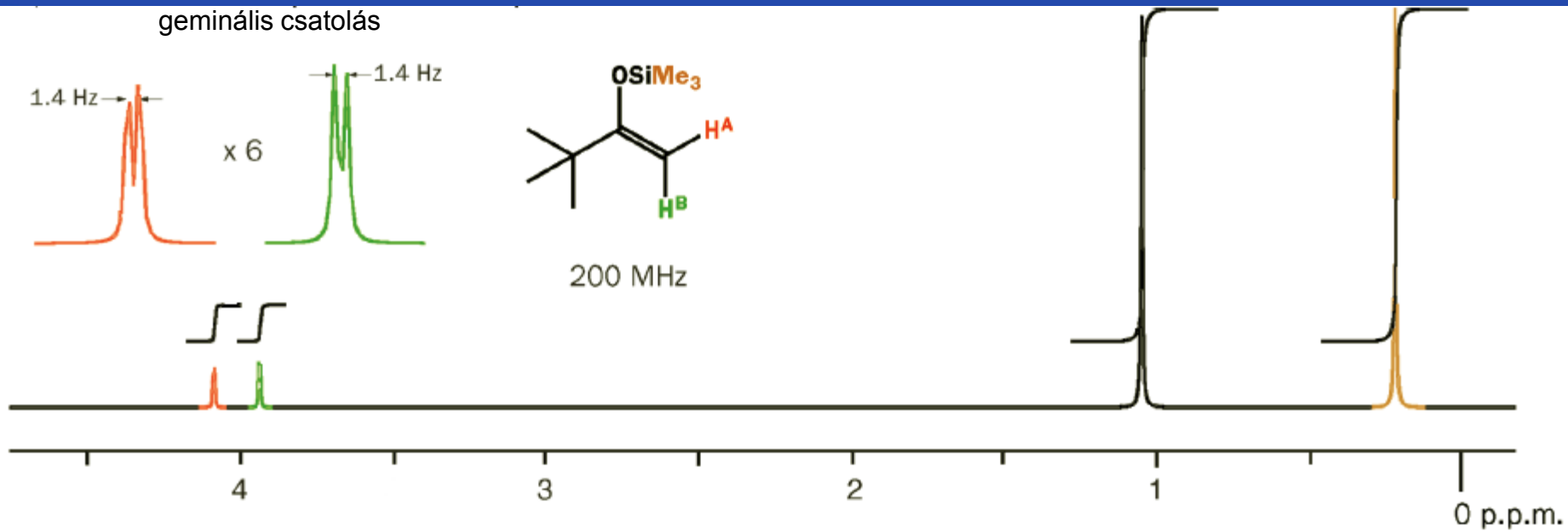


$$0 < {}^4J_{\text{HH}} < 3 \text{ Hz}$$

allylic coupling



geminális csatolás

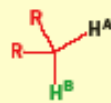


H^A és H^B nem azonosak – nincs lehetőség rotációra a kettős kötés körül

Typical coupling constants

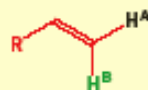
Geminal $^2J_{HH}$

saturated



10–16 Hz

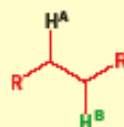
unsaturated



0–3 Hz

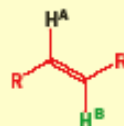
Vicinal $^3J_{HH}$

saturated



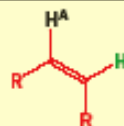
6–8 Hz

unsaturated *trans*



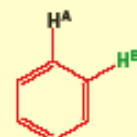
14–16 Hz

unsaturated *cis*



8–11 Hz

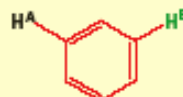
unsaturated aromatic



6–9 Hz

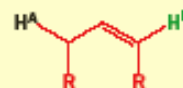
Long-range $^4J_{HH}$

meta



1–3 Hz

allylic



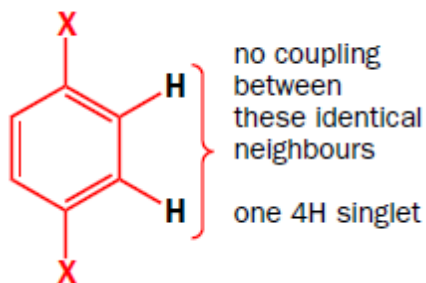
1–2 Hz

hasonló kémiai környezetben lévő protonok ^1H NMR spektruma

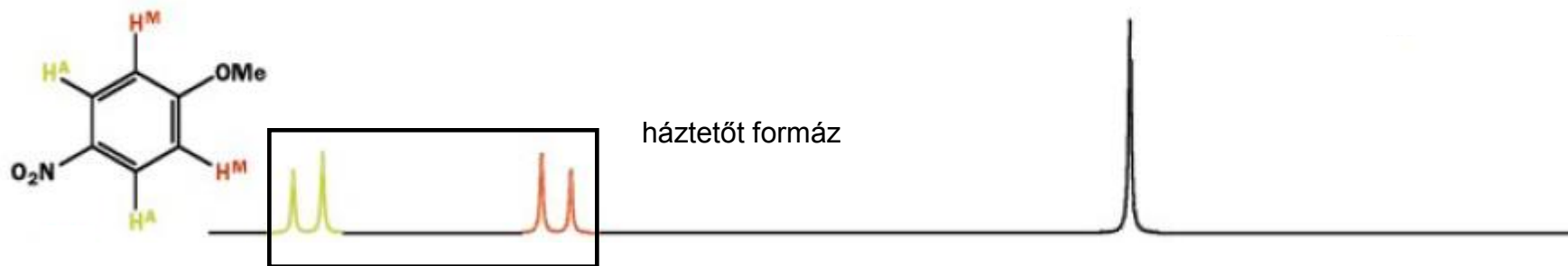
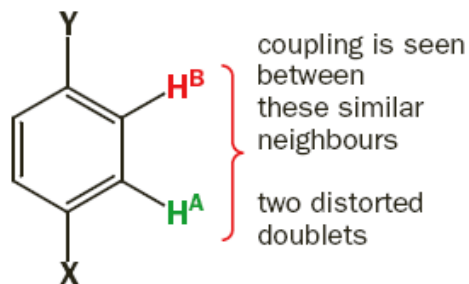
két alapszabály

- azonos protonok nem csatolódnak egymással (pl. a CH_3 -csoport protonjai)
- azonos környezetben lévő ugyanolyan szomszédok nem csatolódnak egymással

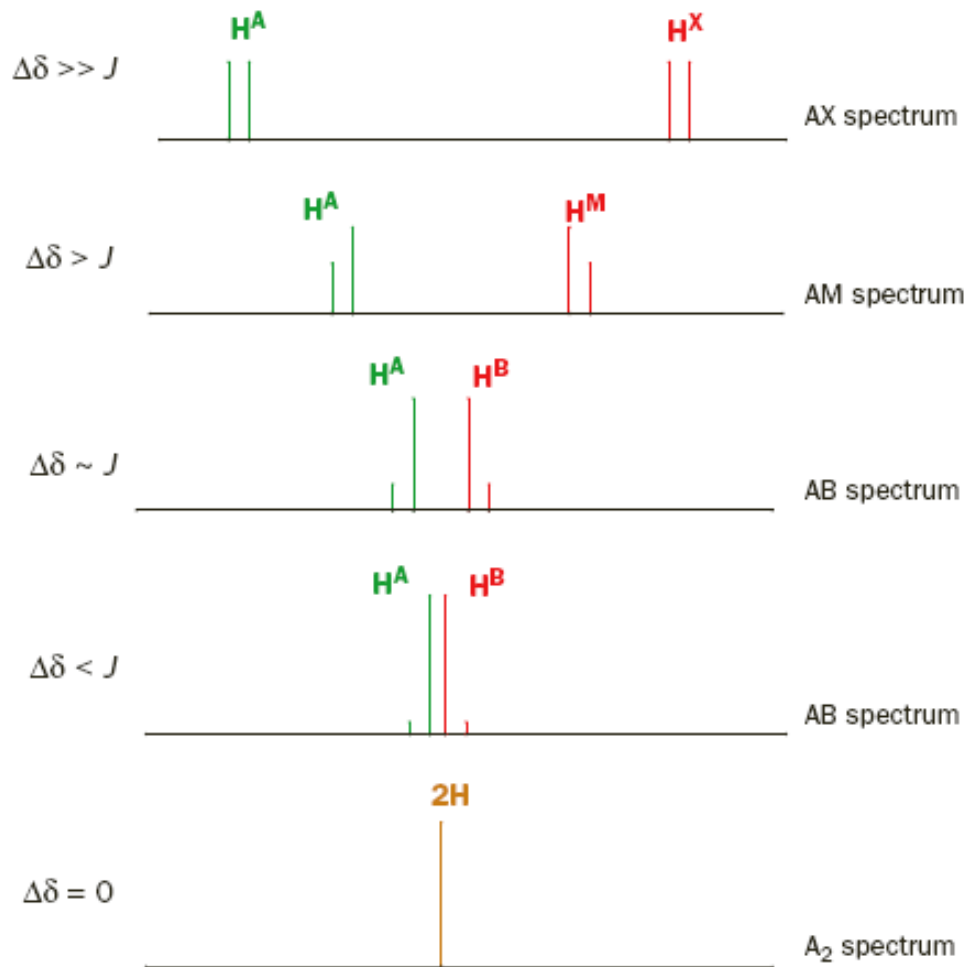
pl.



de van csatolódás itt



azt, hogy milyen lesz két csatolódo proton spektruma a kémia eltolódáskülönbségek és a csatolási állandó viszony határozza meg:



csatolódnak-e a protonok más NMR-aktív maggal, illetve csatolódnak-e NMR-aktív magok egymással?

a válasz mindkét kérdésre igen, de ezeket a lehetőségeket csak néha használjuk ki

miért?

^{13}C – ^{13}C : nagyon kicsi intenzitású csúcsok, mert nagyon kicsi a ^{13}C izotóp gyakorisága

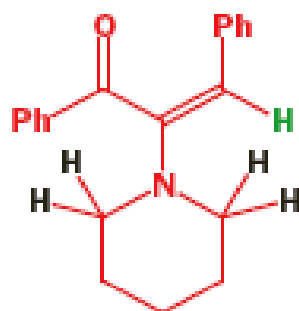
^1H – ^{13}C : a J_{CH} általában nagy, nagyon sok átfedő csúcsot kapunk, így nehéz az értelmezés

^1H – ^{31}P : az $^1J_{\text{PH}}$ nagyon nagy, sokszor nehéz az értelmezés

^{13}C – ^{19}F : az $^1J_{\text{CF}}$ nagyon nagy, sokszor nehéz az értelmezés (az ^1H – ^{19}F csatolással nincs gond)

A Nuclear Overhauser Effektus (NOE)

Irradiation of four
identical black Hs

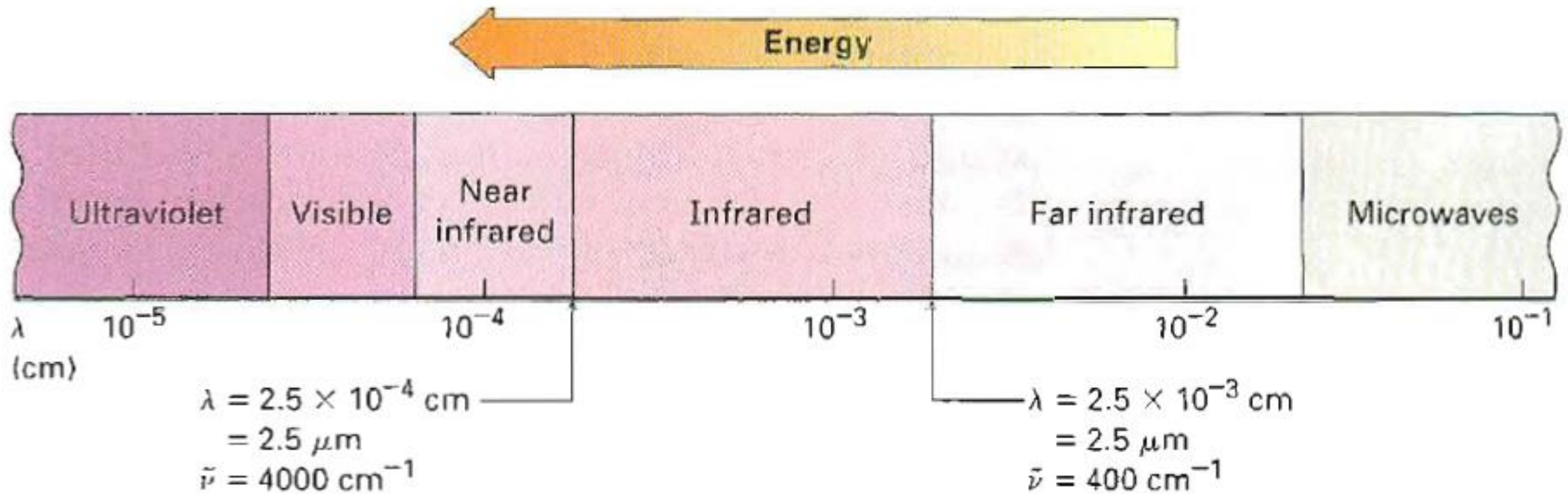


leads to nuclear Overhauser
enhancement of signal due to
alkene proton

black and green protons must be
close in space, so alkene must be *E*

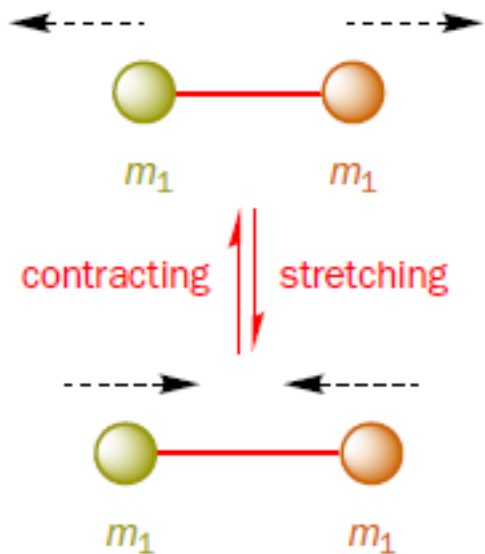
Az NMR (^1H és ^{13}C) spektroszkópia a legalkalmasabb az aldehidek és ketonok azonosítására, addig a savszármazékokat pedig IR spektroszkópiával lehet a legjobban megkülönböztetni

Infravörös spektroszkópia



egy molekula csak akkor mutat elnyelést az infravörös tartományban, ha legalább egy olyan rezgése van, ami megváltoztatja a molekula dipólmomentumát

bond vibration in the infrared



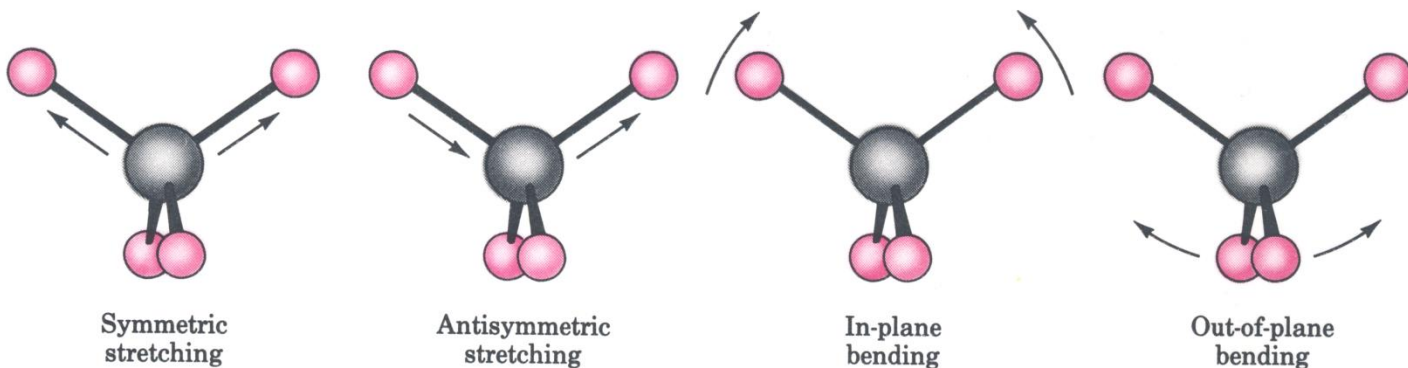
$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$\nu^* = 1/\lambda = \nu/c$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



Stronger bonds vibrate faster and so do lighter atoms.

Values chiefly affected by mass of atoms: (lighter atom, higher frequency)

C-H	C-D	C-O	C-Cl
3000 cm^{-1}	2200 cm^{-1}	1100 cm^{-1}	700 cm^{-1}

Values chiefly affected by bond strength (stronger bond, higher frequency)

C\equivO	C=O	C-O
2143 cm^{-1}	1715 cm^{-1}	1100 cm^{-1}

● The regions of the infrared spectrum

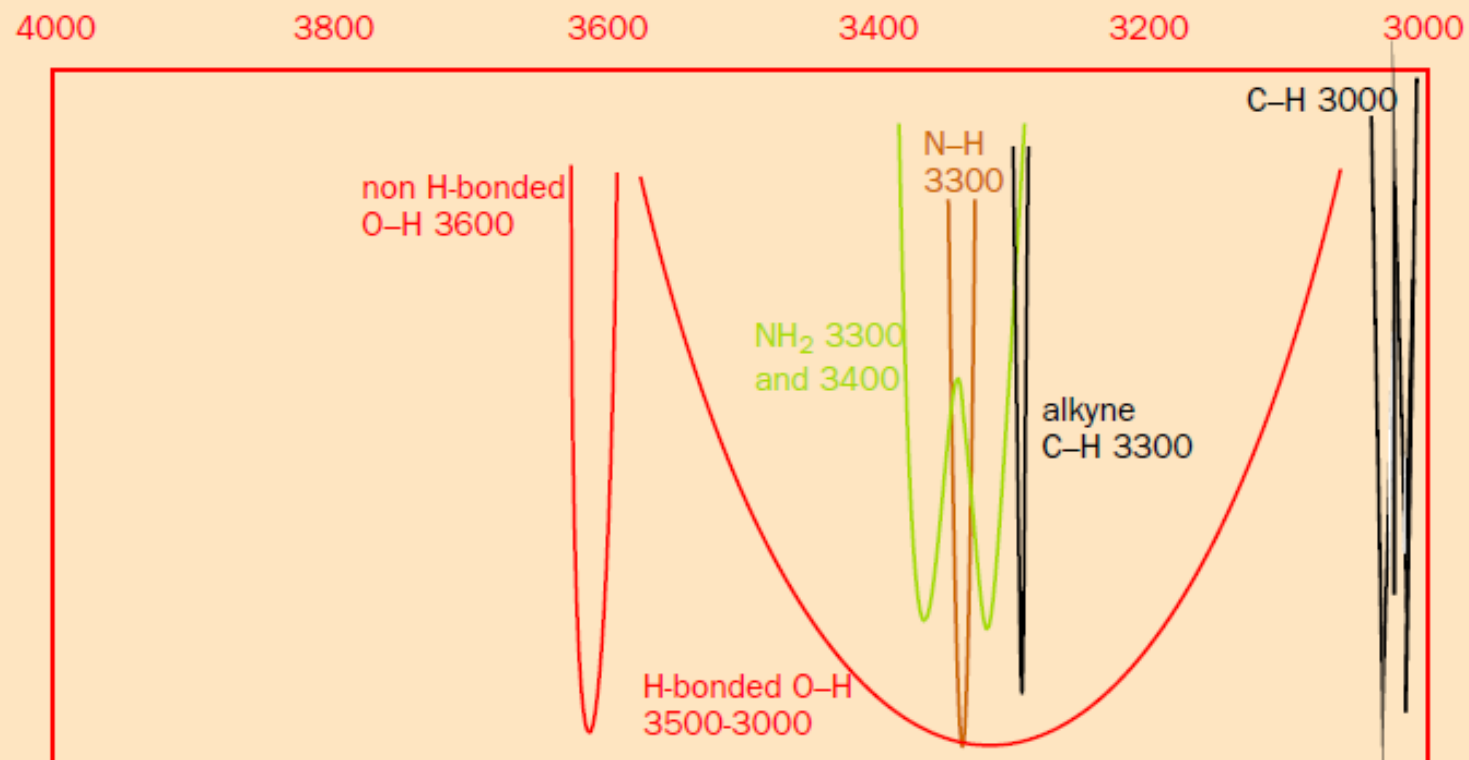
← increasing energy required to vibrate bond
← frequency scale in wavenumbers (cm^{-1})

4000 3000 2000 1500 1000

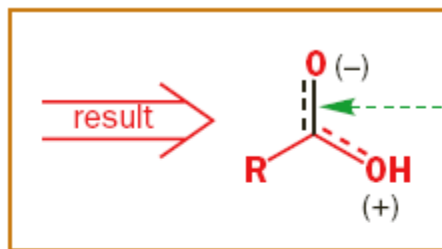
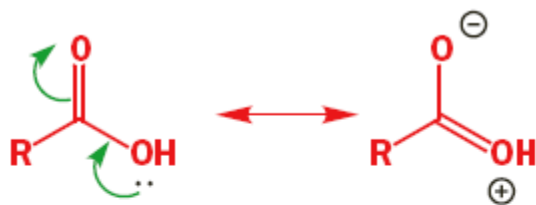
bonds to hydrogen	triple bonds	double bonds	single bonds
O-H N-H C-H	C\equivC C\equivN	C=C C=O	C-O C-F C-Cl

note change  in scale

- The summary chart shows some typical peak shapes and frequencies for X–H bonds in the region 4000–3000 cm^{-1} .

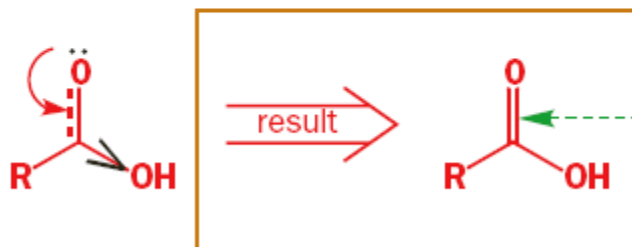


conjugation
lengthens
and weakens
the C=O bond



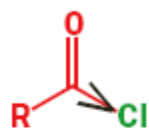
C=O frequency *reduced*

inductive effect
shortens and
strengthens
the C=O bond



C=O frequency *increased*

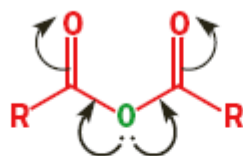
acid chlorides



inductive effect
dominates

1815 cm^{-1}

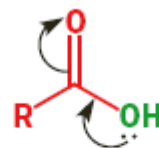
anhydrides



tug-of-war for lone
pair: inductive
effect dominates

two peaks:
 $\sim 1790, 1810 \text{ cm}^{-1}$

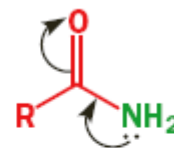
esters



inductive effect
slightly dominates

1745 cm^{-1}

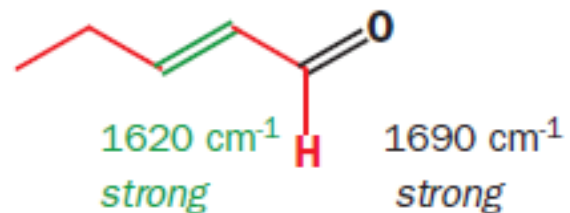
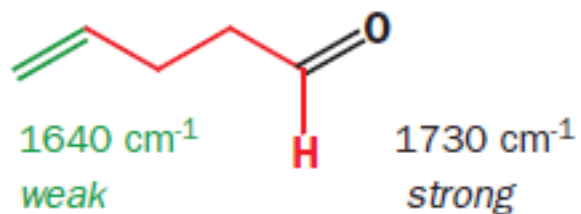
amides



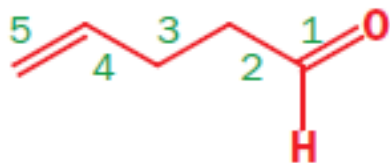
conjugation
strongly dominates

$\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$

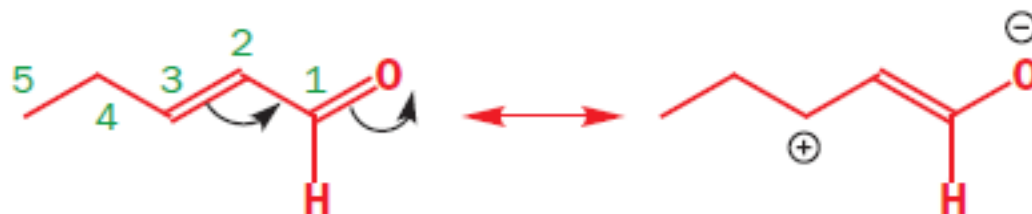
a π elektronpárok és a magános elektronpárok karbonilcsoportra gyakorolt hatásai is jól vizsgálhatók



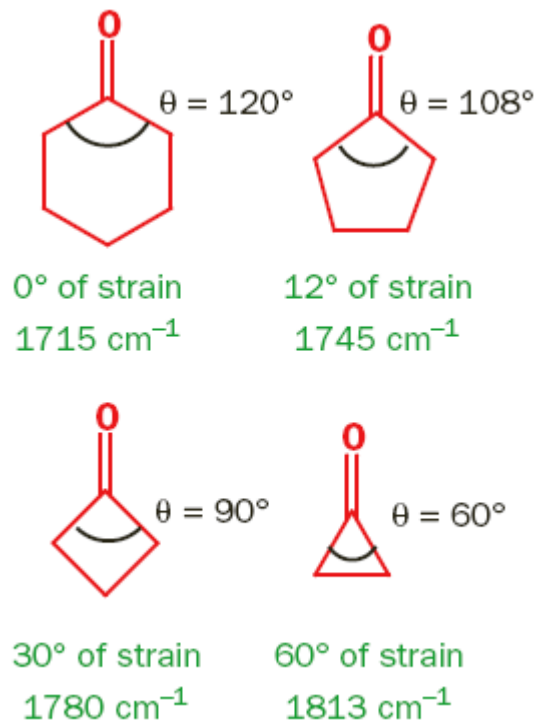
pent-4-enal: not conjugated



pent-2-enal: conjugated



a gyűrűfeszültség is tükröződik a karbonilsáv frekvenciaértékében



a gyűrűfeszültség növekedésével nő a σ -kötés s-karaktere, így erősödik a kötés

KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!

SZÉCHENYI  2020



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE