

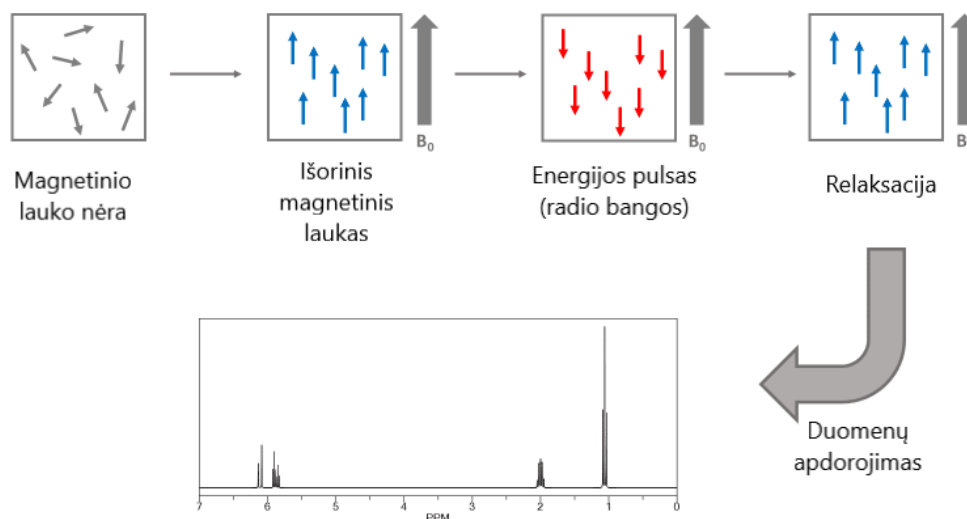
BMR (Branduolių Magnetinis Rezonansas)

Informacija gaunama iš BMR spektro:

- Kiek skirtingų branduolių rūšių yra molekulėje;
- Kokie branduoliai yra molekulėje;
- Skirtingų branduolių (^1H) santykį molekulėje;
- Branduolių išsidėstymą molekulėje.

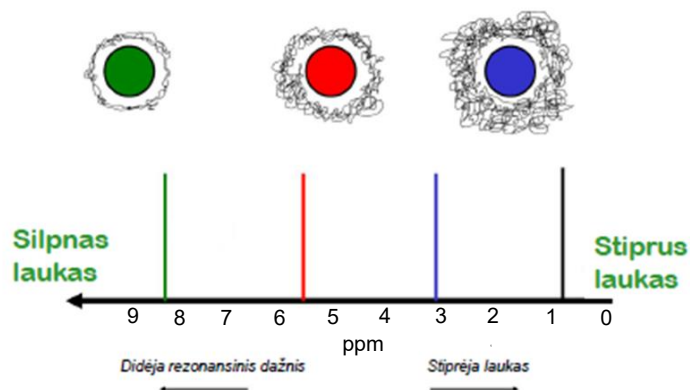
Apibendrinant: Leidžia tiksliai pasakyti kiek vandenilių yra molekulėje (spektre turime suskaičiuoti tiek pat, kiek duota molekulinėje formulėje, jei taip nėra reikia dauginti iš bendro vardiklio, kad būtų gauta reikiama vandenilių suma arba dalinti iš mažiausio skaičiaus, jei per didelė suma) ir tiksliai nustatyti junginio struktūrą.

BMR veikimo principas:

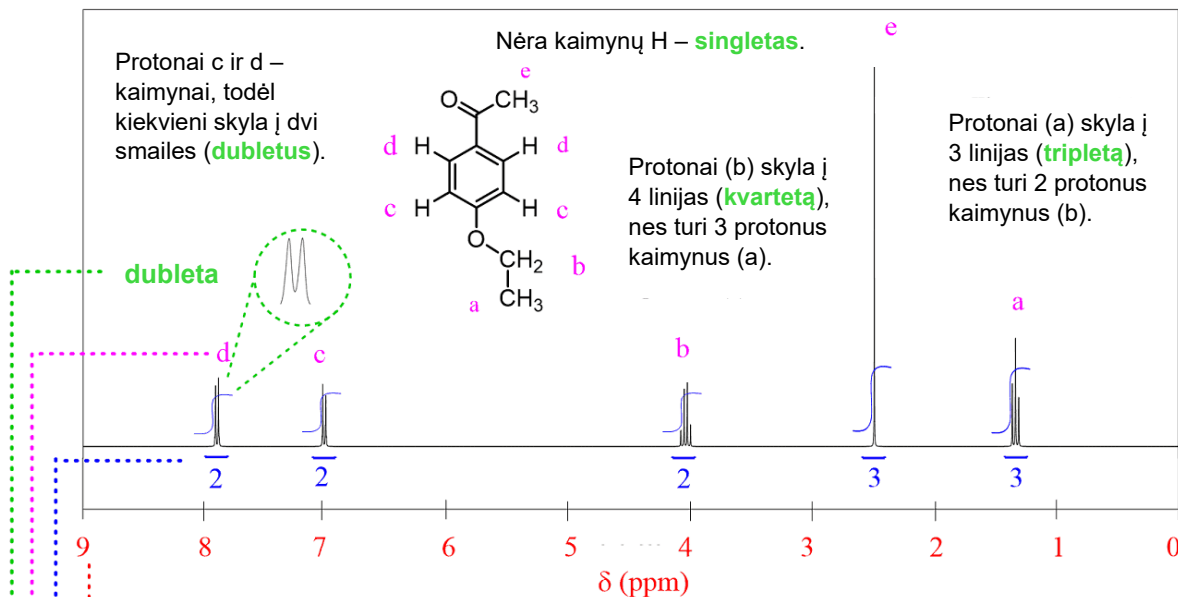


<https://emerypharma.com/solutions/analytical-services/nmr-spectroscopy/>

Valentiniai elektronai ekranuoja (saugo) branduolį nuo išorinio magnetinio lauko. Tai reiškia, jog, kuo daugiau elektronų yra aplink mūsų branduolį tuo labiau jis apsaugotas ir bus aptinkamas esant mažesniai cheminiam poslinkiui. Reikia nepamiršti, jog šalia esančios funkcinės grupės daro įtaką valentiniams elektronams, tai reiškia, jog jei turime elektronus paduodančias grupes (-alkil) elektronų tankis didės ir signalas bus aptinkamas, esant mažesniai cheminiam poslinkiui ir atvirkščiai, jei turėsime elektronus ištraukiančias grupes (C=O, -OH) elektronų tankis mažės, bus labiau jaučiamas išorinis magnetinis laukas ir signalas slinksis link didesnio cheminio poslinkio.



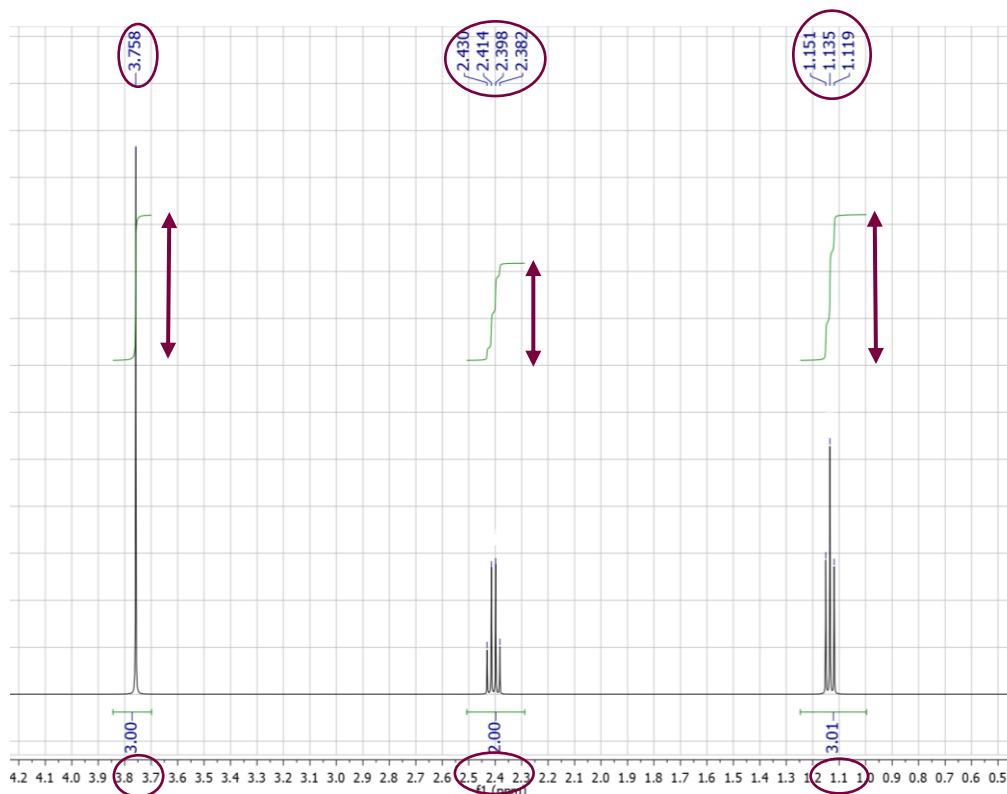
Pagrindinė informacija gaunama iš ^1H BMR spektrų






- 1 **Cheminis poslinkis** – tai skirtumas tarp standarto ir branduolio rezonavimo dažnio (matavimo vienetai - **m.d.** (milijoninės dalys) arba **ppm** (*parts per million*)). Pagal signalų padėtį / poslinkį spektre nustatomos funkcinės grupės esančios molekulėje. Dažniausiai skalė yra 0-12 m.d..
- 2 **Integravimas** informuoja apie skirtingo tipo protonų santykį molekulėje, t.y. kiekvienas signalas atspindi **protonų skaičių** molekulėje. Signalų plotas tiesiogiai proporcingas protonų skaičiui.
- 3 BMR signalų skaičių lemia **įvairių tipų protonų skaičius molekulėje**. **Chemiškai ekvivalentiški** (lygiaverčiai) protonai turi identišką aplinką molekulėje ir duoda vieną BMR signalą, nepaisant jų skaičiaus. Tik neekvivalentiški protonai duoda skirtingus signalus.
- 4 Signalas, suskilęs į kelias linijas, vadinamas **multipletu**. Jis parodo kiek protonų yra prijungtų prie gretimų anglies atomų. Priklausomai nuo linijų skaičiaus multipletai vadinami dubletais, tripletais, kvartetais ir t.t. Signalų smaيليų skaičius (multipletiškas) apskaičiuojamas pasinaudojus **$n+1$ taisykle**, kur n yra gretimų protonų skaičius.


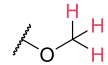

<https://www.chemistrysteps.com/nmr-spectroscopy-an-easy-introduction/>

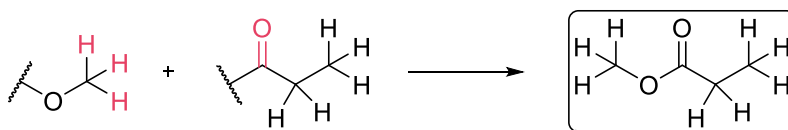
Kaip išspręsti gautą $C_4H_8O_2$ molekulės 1H BMR spektrą žingsnis po žingsnio:



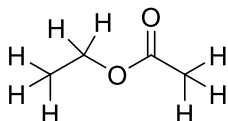
- Pažiūrime ar smailės yra suintegruotos ar ne:
 - Jeigu smailės suintegruotos: suskaičiuojame bendrą vandenilių skaičių. Šiuo atveju matome vandenilių santykį 3:2:3. Reiškia bendroje sumoje turime 8H lygiai tiek pat kiek ir struktūrinėje formulėje. (**SVARBU**: Spektre visada matome visus molekulėje esančius vandenilius).
 - Jeigu smailės nesuintegruotos:
 - Jei yra integralo ženkliukas (tas žalias virš smailių panašus į S raidę) galime su liniuote išmatuoti integralo aukštį(↕) ir pvz. gautume 1,95 cm, 1,3 cm ir 1,95 cm, tada padaliname visus skaičius iš mažiausio atstumo, šiuo atveju tai yra 1,3 cm ir gauname vandenilių santykį 1,5:1:1,5, bet negali būti pusė vandenilio, todėl padauginame iš 2, kad pasidarytų sveiki skaičiai ir gauname tą patį vandenilių santykį 3:2:3 kaip ir turint suintegruotą spektrą.
 - Jeigu integralo ženklo nėra ir kaip nors kitaip nepažymėtas vandenilių skaičius šis etapas praleidžiamas.
- Pažiūrime į signalų multiplietiškumą (dabar nagrinėsime iš kairės į dešinę).
 - Matome, jog turime tris vandenilius, kurių signalas yra vienas – singletas. Pasinaudojus taisykle $n+1$ galime paskaičiuoti, kiek kaimynų vandenilių turi turėti šie protonai. Turime gauti $n+1=1$, tai $n=0$, tai reiškia, jog šitie trys vandeniliai (rožinės spalvos) yra izoliuoti – neturi kaimynų vandenilių. 
 - Toliau turime du vandenilius, kurių smailė yra suskilusi į keturis smailės – kvarteta. Pasinaudojus ta pačia $n+1$ taisykle gauname, jog $n+1=4$, tai $n=3$. Tai reiškia, jog šie du vandeniliai (rožinės spalvos) turi turėti 3H kaimynus (juodos spalvos). 
 - Kitų trijų vandenilių multiplietiškumas 3 smailės – tripletas. Todėl $n+1=3$, tai $n=2$. Tai reiškia, jog šie trys vandeniliai (rožinės spalvos) turi 2H kaimynus (juodos spalvos). 

Dabar jau šioje vietoje mes matome, jog molekulėje yra viena $-CH_3$ grupė ir atidžiau pažiūrėjus pamatysime, jog b) ir c) dalys siejasi tarpusavyje, todėl yra ir $-CH_2CH_3$ grupė.

3. Pažiūrime į smailių poslinkius . (Galima žiūrėti tiek spektro viršuje (jeigu yra sužymėti ir užrašyti), tiek spektro apačioje.)
- a) Matome, jog turime smailę ties 3,8 m.d., mums tai parodo, jog šie vandeniliai yra deekranuojami (ištraukiami elektronai) ir šių vandenilių anglis prijungta prie elektroneigiamo atomo – mūsų atveju prie deguonies (žinome iš molekulinės formulės). Todėl, galime pakoreguoti savo fragmentą ir užrašyti, jog turime -OCH₃ grupę. 
- b) Kvarteto smailė yra ties 2,4 m.d., mums tai parodo, jog šie vandeniliai taip pat yra deekranuojami, tačiau ne taip stipriai kaip a) dalyje. Tai reiškia, jog šių vandenilių anglis nėra tiesiogiai prijungta prie kito deguonies atomo, nes tada poslinkis būtų panašus į a) dalies. Pažiūrėjus atidžiau matysime, jog turime tik tris „panaudotas“ anglis, nors formulėje yra keturios. Tai reiškia, jog turime dar vieną anglį, kuri neturi vandenilių ir dar vieną deguonies atomą. Todėl šioje vietoje darome
- išvadą, jog turime karbonilinę anglį, t.y. . Karbonilinė grupė ištraukia elektronus iš šalia esančių vandenilių, todėl vandeniliai yra deekranuojami ir galime daryti išvadą, jog -CH₂- grupė yra prijungta prie karbonilinės grupės. Kadangi jau 3-iame punkte išsiaiškinome, jog turime -CH₂CH₃ grupę, tai reiškia, kad visa ši grupė ir yra prijungta prie karbonilinės anglies.
4. Paskutinis žingsnis – sujungti visus turimus fragmentus į vieną molekulę:



PASTABA: Nustačius struktūrą būtina patikrinti. Pažiūrėkite ar jūsų struktūros multiplietiškumas ir poslinkiai atitinka jūsų spektrą. Pvz. Nustatėte, jog jūsų struktūra štai tokia:



Multiletietškumas tikrai atitinka, nes gauname, jog turime tripletą (-CH₃), kvartetą (-CH₂-) ir singletą (-CH₃), tačiau šioje molekulėje kvarteto (-CH₂-) poslinkis būtų maždaug ties 3,7 m.d., nes tiesiogiai prijungtas prie deguonies atomo, o singlito (-CH₃) poslinkis būtų ties 2,1 m.d., todėl ši potenciali molekulė jums netinka kaip atsakymas.