

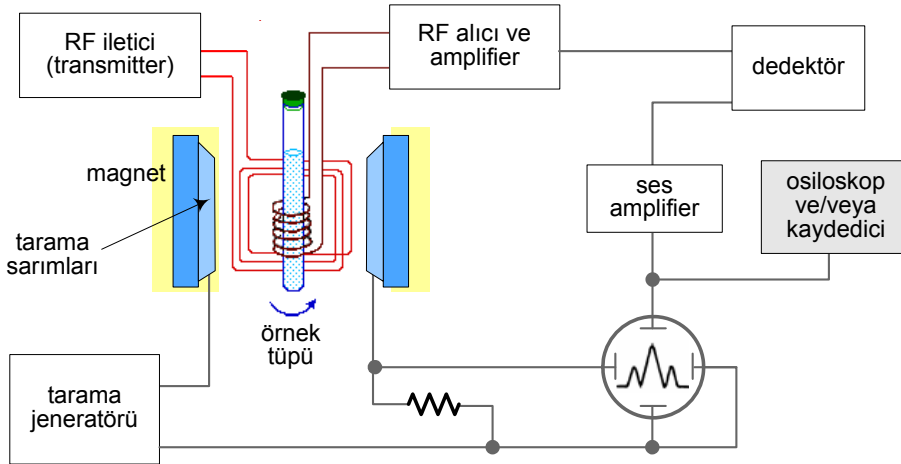
# NMR SPEKTROSKOPİSİ, DENEYSEL YÖNTEMLER

Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz, NMR Teorisi

Nükleer magnetik rezonans cihazları "yüksek-rezolusyon" veya "geniş-hat" cihazlarıdır. Bunlardan sadece yüksek-rezolusyon cihazları absorpsiyon piklerini ince bir şekilde ayırabilir; bu ince yapının özelliğini çekirdeğin kimyasal çevresi saptar. Yüksek rezolusyonda 7000 G'dan daha büyük magnetik alanlar kullanılır. Geniş-hat cihazları kantitatif elementel analizlerde ve bir çekirdeğin fiziksel çevresinin incelenmesi çalışmalarında kullanılır.

## Sürekli Dalga (Continuous Wave, CW) Metodu

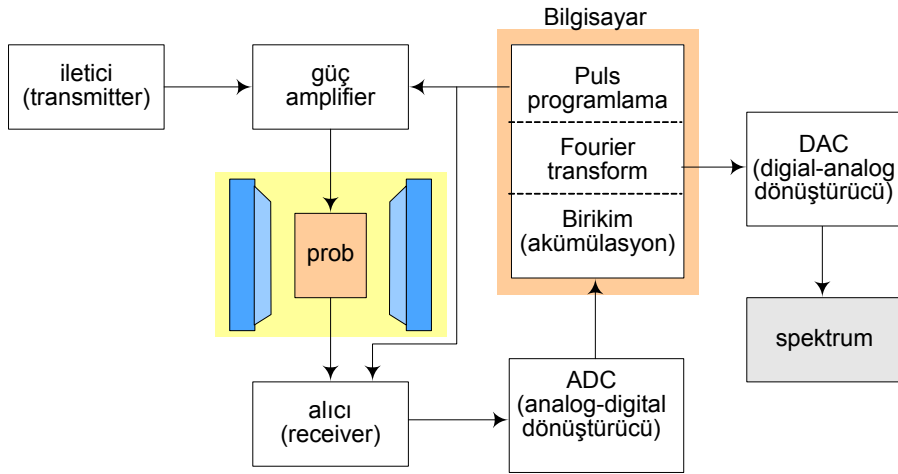
Klasik NMR yöntemidir; sabit bir frekansta (örneğin, 200 MHz gibi), sabit bir radyo frekanslı dalga (sürekli dalga, CW) uygulanırken düşük alan kuvvetinden yüksek alan kuvvetine doğru magnetik alan taraması yapılır. Bu metotla bir NMR spektrogramu birkaç dakikada alınabilir. Yavaş bir yöntemdir, gürültü seviyesi yüksektir.



Tipik bir NMR spektrometrenin blok diyagramı

## Pulslu Fourier Transform (FT) Metodu

Uyarılmış protonların çoğu hızla uyarılmış hallerinden relaksasyonla eski konumlarına dönerler. Uyarıcı puls, veri topluluğunun (FID) oluşması ve bilgisayarlı FT sadece birkaç saniye içinde gerçekleşir. Puls ve veri toplama çevrimleri her birkaç saniyede tekrarlanabilir. Çok kısa zaman içinde yapılan tekrarlamalar örnek sinyalinin gürültü sinyallerinden temizlenmesini sağlar. Hızlı bir yöntemdir, gürültü seviyesi düşüktür.



[http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0\\_c761.html](http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_c761.html)

*Tipik bir pulslu NMR spektrometrenin blok diyagramı*

## Magnet

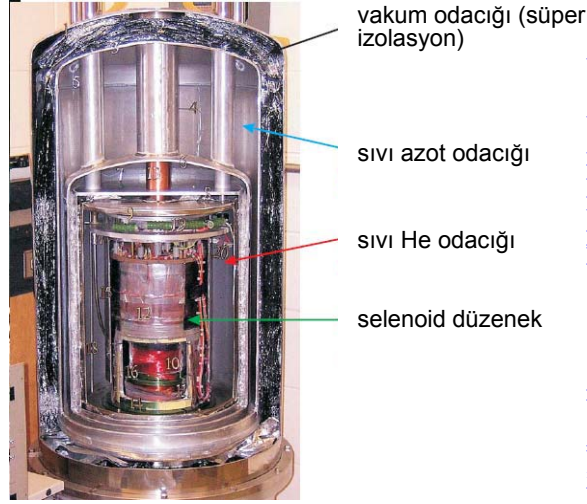
Bir NMR spektrometrenin hassasiyeti ve rezolusyonu, magnetinin kalitesine ve kuvvetine çok bağlıdır. Alan kuvveti arttıkça hassasiyet ve rezolusyon da artar; ayrıca, alanın çok homogen ve tekrarlanabilir olması gerekir. Bu gereksinimler nedeniyle bir NMR spektranın en pahalı kısmı magnetidir.

Spektrometrik magnetler üç tiptir:

- Sabit magnetler
- Geleneksel elektromagnetler
- Süperiletken solenoidler (sarmal bobinler)

Ticari cihazların bazılarında 7046 veya 14092 G alan şiddetli sabit magnetler kullanılır; bunların proton çalışmalarındaki osilatör frekansları karşılığı 30 ve 60 MHz'dir. Ticari elektromagnetlerin alanları 14092, 21140 ve 2349 G'dur, bunlar da 60, 90, ve 100 MHz'lik proton absorpsiyon frekansları verirler.

Süperiletken magnetler çok daha yüksek resolüsyonlarda kullanılırlar; alan 11390 G'a kadar çıkar ve karşılığı olan proton frekansı da 470 MHz'dir.



*Süperiletken bir magnetin iç görünüşü*

Bir spektrometre magnetinin performans şartnameleri çok sıkıdır. Üretilen alan örnek alanına birkaç ppb kadar yakın olmalı ve kısa zaman periyotlarında aynı hassasiyet derecelerinde kararlılık göstermelidir. Ne yazık ki magnetlerin çoğu kendi özelliklerinden dolayı bu derece kararlı değildirler; 1 saatlik periyotta gözlenen değişiklikler  $10^7$  kısımda 1 kısım gibi, istenilenin 100 katı kadar yüksek, bir değerdir.

#### **Shim Sistem (Alan Tarama Jeneratörü)**

İyi bir rezolüsyon elde edebilmek için magnetik alanın homojen olması gerekir; ancak homojenlik, örnek tarafından veya, magnetten gelen kusurlar veya dış ferromagnetik etkenlerden dolayı sağlanamayabilir.

Shim sistem, magnetin en homojen olduğu kısma yerleştirilmiş, örneğin bulunduğu alanı (örnek probunu) saran çok sayıda özel küçük sarımlardır. Shim sarımları çok az akım taşır, dolayısıyla yardımcı bir magnetik alan yaratarak ana magnetik alanda homojenlik sağlar.

Magnet yüzeylerine paralel olarak yerleştirilmiş bir çift sarım, paralel alanın dar bir aralıkta değişmesini sağlar. Bu sarımlardan farklı doğru akımlar geçirilerek, alanın homojenliği kaybedilmeden alan birkaç yüz mG kadar değiştirilebilir. Alan kuvveti, normalde, zamanla doğrusal olarak otomatik bir şekilde değiştirilir ve bu değişiklik bir kaydedicinin doğrusal hareketine bağlanır. 60 MHz'lik bir proton cihazı için, tarama aralığı 1000 Hz (235 miligauss) veya bunun tam sayılı kesirleri kadardır. <sup>19</sup>F ve <sup>13</sup>C gibi çekirdekler için 10 KHz gibi büyük taramalar gerekir.

### **Kilitleme (Lock) Sistemi**

Tüm ticari NMR cihazlarında bir "frekans kilitleme" sistemi kullanılır. Bunda, referans bir çekirdek sürekli olarak ışınlandırılır ve magnetin alan kuvvetinde kendi rezonans maksimumuna uygun bir frekansta izlenir. Magnetik alandaki sürüklenmeler referans absorpsiyon sinyalinde değişikliklere sebep olur. Bu değişiklikler, bir geri besleme devresine gönderilir, devrenin çıkışı magnetik aralıktaki sarımlara o şekilde bağlanmıştır ki sürüklenmeden kaynaklanan sinyal değişikliği burada düzeltilir. Böylece bir referans çekirdekle sinyal değişikliği düzeltilmesi yapılmış olur. Alan kuvvetleri ve rezonans frekansları arasındaki oran ise "çekirdeğin tipine bağlı olmayan" bir sabittir. Böylece referans sinyal için yapılan sürüklenme düzeltilmesi örnek alanı içindeki tüm çekirdeklerin sinyallerine uygulanabilir.

Kilitleme sistemleri iki tiptir:

- Dış kilitleme sisteminde referans madde için ayrı bir kap kullanılır; bu kap analit kabına olabildiği kadar yakın yerleştirilmelidir.
- İ kilitleme sisteminde ise referans madde örneğin bulunduğu çözeltilde çözüdür. Burada kullanılan referans, çoğunlukla tetrametilsilan (TMS) dır, bu maddeden aynı zamanda bir iç standart (3.2.2.) olarak yararlanılır.

Dış kilitleme sistemi kolay çalıştırılır, örnek değiştirme sırasında kontrol kaybedilmez. Ancak, ayrı bir kapta bulunduğundan örneğin karşılaştığı alan değişikliklerini çok iyi kontrol edemez. İ kilitleme sistemi 10<sup>10</sup> kısımda bir kısmı (0.1 ppb) kontrol edebildiği halde, dış kilitleme sistemi 10<sup>9</sup> kısımda 1 kısmı (1 ppb) kontrol edebilir.

## Radyo-Frekansı Kaynağı

Bir radyo-frekansı osilatöründen alınan sinyal, alan yoluna  $90^\circ$  'lik açı ile yerleştirilmiş olan bir çift sarıma beslenir. Normal olarak tam 60, 90 veya 100 MHz'lik sabit bir osilatör kullanılır; yüksek rezolusyonlu çalışmalarda frekans 1 ppb aralığında sabit olmalıdır. Bu kaynağın güç çıkışı 1W'dan küçüktür ve birkaç dakikalık zamanda %1'i seviyesinde sabit kalmalıdır. Çıkan sinyal düzlem polarizedir.

## Sinyal Dedektörü ve Kaydedici Sistem

Rezonans çekirdeklerin ürettiği radyo-frekansı sinyali, örneği saran ve kaynak sarımına dik açıda bulunan bir sarımda algılanır. Sarımlarda oluşan elektrik sinyali küçüktür ve kaydedilmeden önce  $>10^5$  kat yükseltilmelidir.

Bir NMR kaydedicinin absis hareketi spektrumun taramasına bağlanır; kaydedici, çoğu zaman, tarama hızını belirler. Kaydedicinin algılaması çok hızlı olmalıdır; tarama hızının değiştirilebilir olması tercih edilen bir özelliktir. NMR kaydedicilerde absorpsiyon piklerinin altındaki alanları hesaplayan elektronik integratörler bulunur. NMR spektrumun üstünde, çoğunlukla, basamaklar görünümünde çıkan integral veriler de bulunur. Alan verilerinin tekrarlanabilirliği, değerlerine göre % birkaç seviyesindedir.

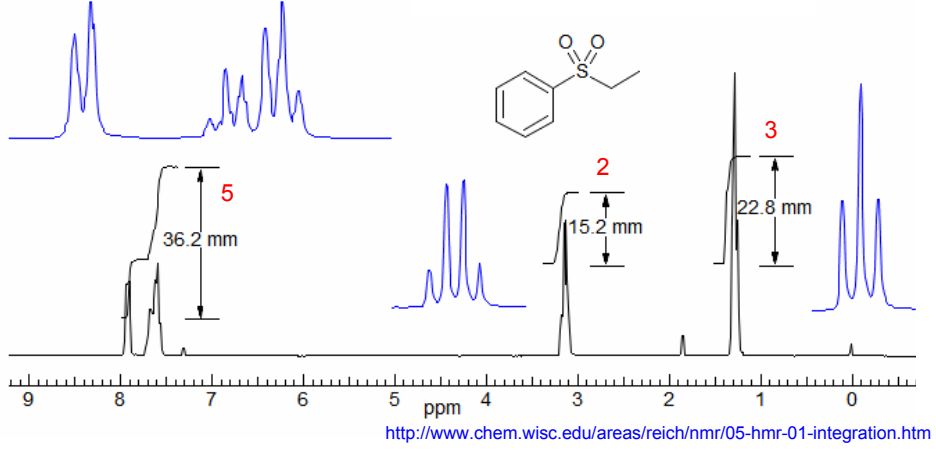
Her kimyasal çevredeki absorblayan çekirdeklerin relatif sayısı pik alanlarından tahmin edilebilir; bu nedenle pik alanlarının değerleri önemli verilerdir. Bu bilgiler örneğin kimyasal yapısının çıkarılmasında çok önemlidir. Pik alanlarından kantitatif analitik çalışmalarda da yararlanır.

Örneğin  $C_8H_{10}O_2S$  molekülünün aşağıdaki şekilde görülen spektrumunda 3 integral eğrisi vardır. Bu veriler ve diğer bilgiler de kullanılarak molekülün içerdiği 10 hidrojenin dağılımı hakkında bilgi edinilebilir. Spektrumdan okunan toplam alan:  $36.2 + 15.2 + 22.8 = 74.2$  mm, her H için:  $74.2/10 = 7.4$  mm

$$36.2/7.4 = 4.89 (\sim 5) \quad 15.2/7.4 = 2.05 (\sim 2) \quad 22.8/7.4 = 3.08 (\sim 3)$$

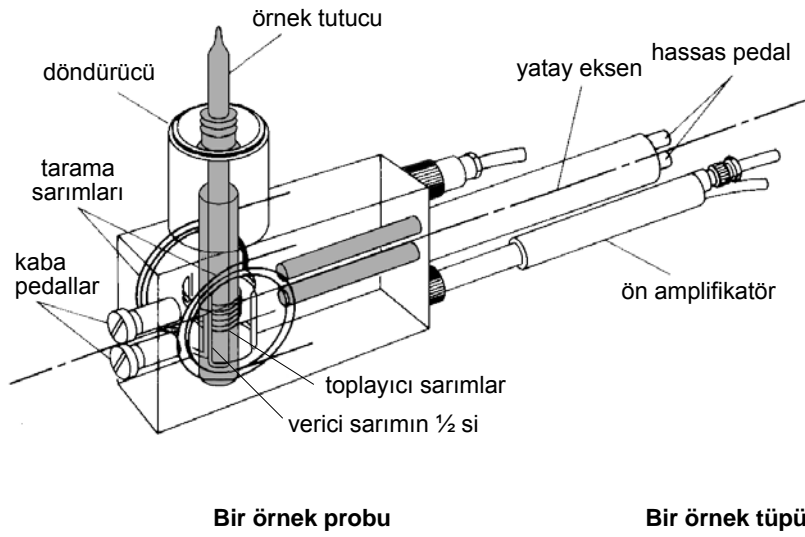
Sonuç:

	* $\delta$ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
aromatik grup	8-7.5	5	5H	$C_6H_5$	$C_6H_5-$
kuartet	3.2-2.9	2	2H	$CH_2$	$-CH_2-CH_3$
triplet	1.3-1.1	3	3H	$CH_3$	$-CH_2-CH_3$



## Örnek Tutucu ve Örnek Probu

Normal NMR örnek hücresi dış çapı 5mm olan, 0.4 ml örnek alan cam bir tüptür. Daha az miktarlarla çalışıldığında mikro büretler de kullanılabilir.



Örnek probu örnek tüpünü, alanda sabit bir noktada tutmakta kullanılan bir sistemdir. Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi bir NMR probunda sadece örnek tutucu değil, tarama kaynağı ve dedektör sarımları da bulunur, böylece örneğin kaynak ve dedektöre göre daima aynı konumda olması sağlanır. Dış kilitlemede kullanılan referans hücre ve sıvı da aynı sistemde bulunur. Dedektör ve toplayıcı sarımlar, örnek olmadığı zaman, güç transferini en düşük düzeyde tutabilmek amacıyla birbirine göre dik konumlarda yerleştirilmişlerdir. Buna rağmen kaynak ve toplayıcı arasında bir miktar güç sızıntısı olur; Şekilde görülen pedallarla bu sızıntı uygun seviyelere düşürülür. Örnek probuna hava ile çalışan bir türbin takılarak örnek tüpünün, yatay eksen boyunca birkaç yüz rpm hızla dönmesi sağlanabilir. Bu dönme alandaki homojensizliklerin etkisini yok eder; sonuçta keskin hatlar ve daha iyi bir rezolüsyon alınır.

Yüksek-rezolüsyonlu çalışmalarda, örneklerin viskoz olmayan bir sıvı halde bulunması gerekir. Çoğunlukla %2-15'lik örnek çözeltileri ile çalışılır. Proton NMR spektroskopisi için en uygun solventler proton içermeyen solventlerdir; bu bakış açısıyla, karbon tetraklorür ideal bir solventtir. Pek çok bileşiğin karbon tetraklorürdeki çözünürlüğün az olması kullanılmasını sınırlar, bu durumda deuteryumlu solventler kullanılır. Deuteryumlu kloroform ( $CDCl_3$ ) ve deuteryumlu benzen ( $C_6D_6$ ) bu amaçla kullanılan solventlerdir.

#### **Yararlanılan Kaynaklar**

[D.A.Skoog, D.M.West 'Principles of Instrumental Analysis', \(second ed\), 1981](#)