

¹H NMR SPEKTRAYA ÇEVRESEL ETKİLER

Ref. e-makaleleri, [Enstrümantal Analiz](#)

Çekirdeklerin bulunduğu kimyasal çevre enstrümanın responsunu etkiler. Bir NMR spektrumdan sinyallerin sayısı, şiddeti, konumu (kimyasal kayma) ve bölünmeleriyle (splitting) ilgili çeşitli bilgiler edinilebilir. Her çekirdek tek bir absorpsiyon piki ile tanımlanır, pikin konumu atomun kimyasal durumuna bağlı değildir.

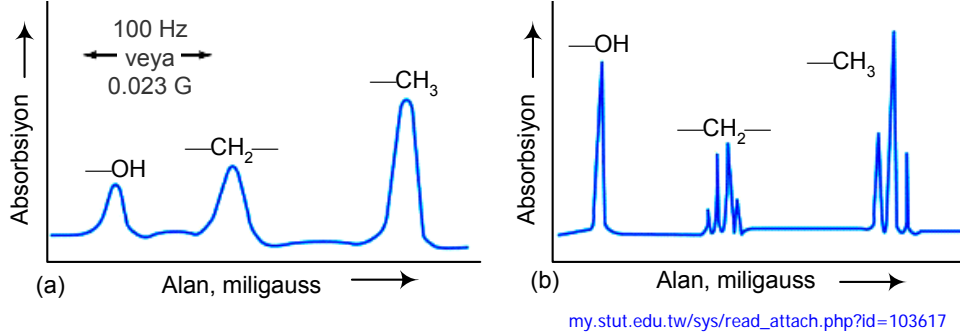
Magnetik alan (B_0) ve frekandaki (ν) çok küçük artışların absorpsiyon değerlerini ölçebilen bir cihazla nükleer absorpsiyon piklerinden birinin çevresindeki spektral bölge detaylı olarak incelenirse, tek pikin birkaç pikten oluştuğu görülür; asıl piki oluşturan piklerin konumu ve şiddetleri, absorpsiyonu yapan çekirdeğin kimyasal çevresine bağlıdır.

NMR spektraya çevresel etkiler iki grup altında toplanabilir:

- Kimyasal Kayma (Shift): Sinyallerin konumunu gösterir; referans bir sinyal karşı relatif olarak sinyalin konumuna "kimyasal kayma" denilmektedir.
- Spin-Spin Bölünmesi (Splitting): Sinyal bölünmesi, bitişik karbon atomlarındaki proton sayılarını gösterir. Bölünen pikler arasındaki mesafe, eşleşme, J (kapling) sabiti olarak tanımlanır.

Kimyasal kayma, basit bir örnekle, etanolün düşük rezolüsyonlu bir cihaz ile çizilmiş olan aşağıdaki şekil(a)'da görülebilir. Spektrumuda; soldan sağa doğru 1:2:3 alan oranlarında üç proton piki vardır. Bu oranlara göre pikler sırasıyla hidroksil, metilen ve metil protonlarıdır. Üç absorpsiyon piki protonun absorpsiyon frekansında küçük farklılıklar olduğunu gösterir. Bu, H atomunun bağlı olduğu gruba göre değişir; bu etki "kimyasal kayma (shift)"dır.

Spin-spin bölünmesi için, yine etanol örneği incelendiğinde, etanolün yüksek rezolüsyonlu spektrumunda üç proton pikinden ikisinin ilave piklere bölündüğü görülür. Kimyasal kaymanın üstüne binen bu ikinci etki, "spin-spin bölünmesi"ndendir. Yapısal analizlerde her iki etki de önemlidir.



Mutlak alan kuvvetinin yüksek rezolusyonun gerektirdiği doğrulukta tayin edilebilmesi çok zordur veya olanaksızdır; oysa yardımcı tarama sarımlarının neden olduğu alan kuvvetindeki "değişme" birkaç mili gausa kadar ölçülebilir. Bu durumda, rezonans absorpsiyon piklerinin konumlarını aynı anda ölçülen standart bir maddenin rezonans pikine göre kıyaslamalı olarak rapor etmek uygun olur. Bu yöntemde magnetik alandaki düzensizliklerin etkisi en azdır. Bir iç standart kullanılması da avantajlıdır, çünkü kimyasal kaymalar osilatör frekansından bağımsız olarak kaydedilir.

Çeşitli iç standartlar vardır, fakat en çok kullanılan tetrametilsilan (TMS), $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ dir. Bu bileşikteki tüm protonlar birbirine eşdeğerdedir, ve TMS'nin kayma parametresi diğer protonların pek çoğundan daha büyüktür. Bu özellik TMS nin, yüksek bir uygulama alanında, bir spektrumdaki ilgilenilen piklerin hemen hepsinden daha uzakta tek ve keskin bir pik vermesini sağlar.

NMR Spektrinin Apsis Skalası

NMR grafikleri δ değerleri ile doğrusal bir skala izlerler. Veriler soldan sağa doğru artan alan akımlarında alınır.

Referans olarak TMS (tetrametilsilan) kullanıldığında, δ skalasında TMS piki $\delta = 0$ da çıkar ve δ nin değeri sağdan sola doğru artar. Aşağıda verilen iki spektra farklı sabit alanlı cihazlarda alınmış olmasına karşın çeşitli piklerin aynı δ değerlerinde çıktığı görülmektedir.

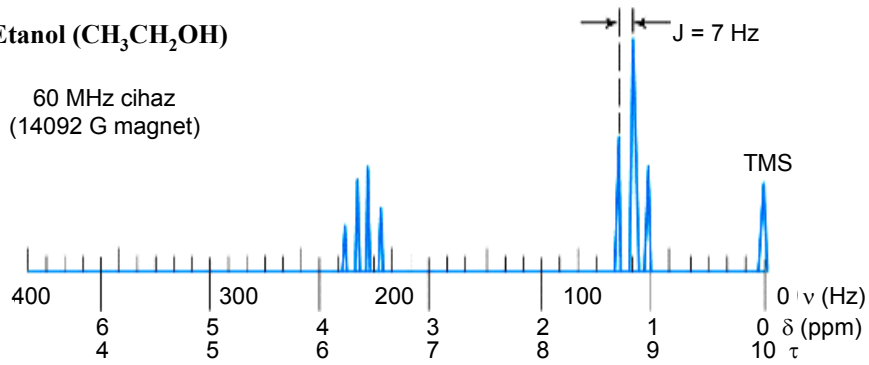
Spin-spin bölünmesini kaydetmek için miligauss veya hertz skalası kullanılır. Hertz skalası daha çok uygulanır. Referans TMS pikinin konumu, sağdan sola doğru artan frekanslarda, sıfır kabul edilir. Böylece, TMS pikinin çıktığı alan sabit tutul-

duğunda protonu rezonansa sokmak için gerekli olan osilatör frekansı artışı ile verilen bir pikine frekansı birbirine eşit olur.

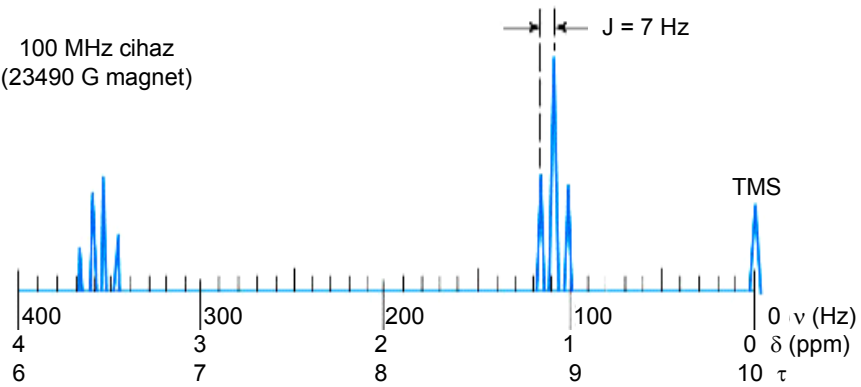
Şekilde görüldüğü gibi, 60 MHz ve 100 MHz cihazlarda spin spin bölünmesi, frekans birimleri (J) ile birbirinin aynisidir. "Frekans birimleri"ndeki kimyasal kayma daha yüksek frekanslı cihazlarda görülür.

Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

60 MHz cihaz
(14092 G magnet)



100 MHz cihaz
(23490 G magnet)



Düşük alan \longrightarrow B_0 \longrightarrow Yüksek alan
Düşük koruma (shielding) \longrightarrow Yüksek koruma (shielding)
Yüksek frekans \longleftarrow ν \longleftarrow Düşük frekans

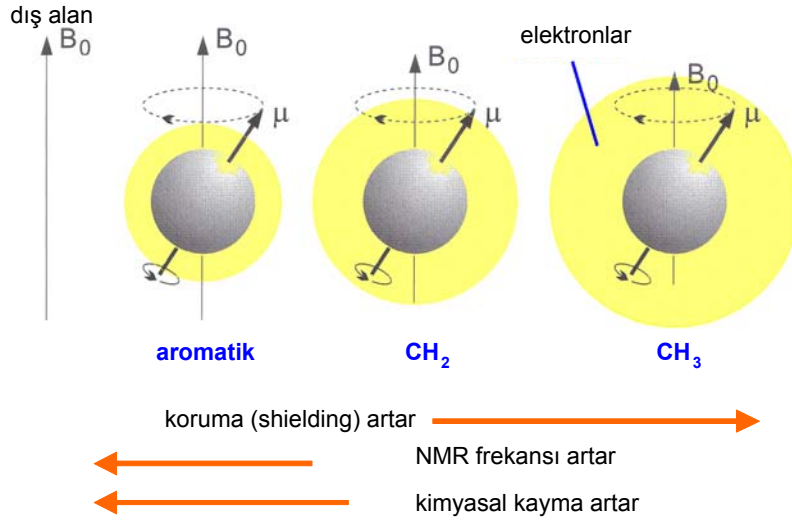
my.stut.edu.tw/sys/read_attach.php?id=103617

NMR spektrinin apsis skalaları

KİMYASAL KAYMA

Her çekirdekte karşı alan, dolayısıyla etkin alanın değişmesine kimyasal kayma denilmektedir.

Aynı izotopun tüm nükleer spinleri, Zeeman etkileşimine ilaveten başka tür etkileşimler olamadığı durumlarda, aynı rezonans frekansındadır. Oysa frekans, bir moleküldeki her çekirdeğin, elektron yoğunluğuna (elektron yoğunluğu ise, yakındaki atomların elektronegatifliğine, bitişik atomların hibridizasyonuna ve, bitişik π bağlarından diamagnetik etkilere bağlıdır), moleküldeki kimyasal bağlara ve çekirdek tiplerine bağlı olarak değişir.



Çekirdeği saran elektronların hareketiyle oluşan alan nedeniyle çekirdek, dış alandan biraz daha küçük (bazen da daha büyük) etkin bir alanla karşı karşıya kalır; alanın büyüklüğü, uygulanan dış alanla doğru orantılıdır.

$$B_0 = B_{uyg} - \sigma B_{uyg} = B_{uyg} (1 - \sigma)$$

B_{uyg} : B_0 'da, çekirdeğin rezonans davranışını tayin eden sonuç alanıdır.

TMS rezonans hattını çıkararak alan kuvveti B_{ref} , örneğin verilen bir absorpsiyon piki için $B_{örn}$ ise,

$$B_0 = B_{\text{ref}} (1 - \sigma_{\text{ref}}) \quad B_0 = B_{\text{örn}} (1 - \sigma_{\text{örn}})$$

Kimyasal kayma parametresi δ ,

$$\delta = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{örn}}) \times 10^6$$

$\sigma_{\text{örn}}$ ve σ_{ref} : örnek ve referansın koruma (veya perdeleme) parametreleridir.

σ çekirdeğin etrafındaki elektron yoğunluğuna, elektron yoğunluğu da çekirdeğin bulunduğu bileşiğin yapısına bağlıdır.

Kimyasal kayma parametresi (δ), örnek ve referansın rezonans frekansları $\nu_{\text{örn}}$ ve ν_{ref} ile gösterildiğinde,

$$\delta = \frac{\nu_{\text{örn}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6$$

eşitliğiyle verilir. δ boyutsuzdur ve ppm olarak relatif kaymayı belirtir; verilen bir pik için δ , cihazın 60, 90, veya 100 MHz lık olmasından bağımsızdır.

(kullanılan diğer bir kimyasal kayma parametresi τ dur, $\delta = 10 - \tau$)

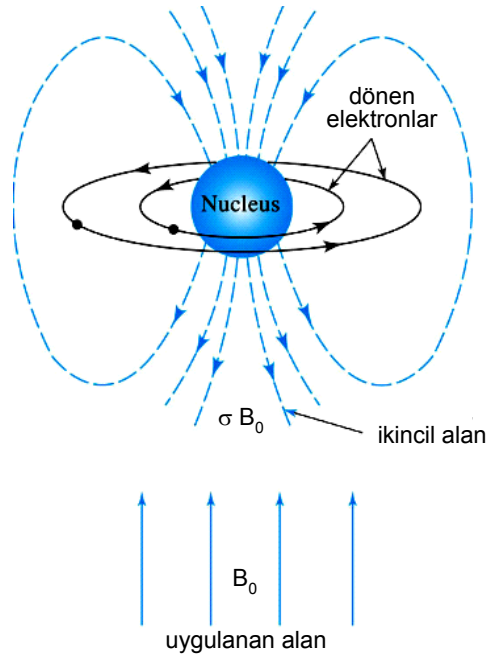
Çeşitli fonksiyonel gruptaki protonlarının σ 'ları farklı olduğundan gerekli uygulama alanı gruptan gruba değişir. Örneğin, etanoldeki hidroksil protonu en düşük uygulanan alanda çıkar, sonra metilen protonları, daha sonra da metil protonları görülür. Burada iki önemli noktayı belirtmek gerekir:

- Herhangi bir gruba bağlı olmayan teorik bir hidrojen çekirdeği için hesaplanan uygulama alanı, NMR spektrumun en solunda bir noktadadır, ve etanole ait üç pik için de bundan daha büyük uygulama alanları gerekir.
- Uygulanan alanın, metil protonunu uyaracak bir seviyede sabit tutulması durumunda metilen protonlarını rezonansa sokabilmek için frekansın artırılması gerekir.

Diamagnetik Akımların Etkisi

Daha önce açıklandığı gibi, kimyasal kayma moleküldeki elektronların akımlarıyla (dolaşmalarıyla) üretilen ikincil magnetik alanlardan meydana gelir. Bu elektronik akımlar (yerel "diamagnetik akımlar") sabit magnetik alandan etkilenerek, bir protonu belirleyen alanı azaltan veya yükselten ikincil alanlar oluştururlar.

Protona bağılı elektronlar magnetik alanın etkisi altında, magnetik alana dik bir düzlem içinde, çekirdeğin etrafında dolaşırlar. Bu hareketin sonunda dış (birincil) alanın zıt yönünde bir ikincil alan doğar; buradaki olay elektronların tel bir luptan geçişine benzer. Böylece çekirdek, daha küçük olan alanın etkisine girer ve dış alana karşı korunur; nükleer rezonansın oluşması için, sonuçta, dış alanın artırılması gerekir. Elektronların hareket frekansı, ve buna bağılı olarak da ikincil alanın büyüklüğü, dış alanın kuvveti ile doğru orantılıdır.



my.stut.edu.tw/sys/read_attach.php?id=103617

Bir çekirdeğin diyamagnetik korunması (shielding)

Verilen bir çekirdeğin karşılaştığı korunma, onu saran elektron yoğunluğuna bağlıdır. Diğer etkenlerin bulunmadığı bir durumda, çekirdeğe bağılı diğer grupların elektronegatif özelliklerinin artmasıyla korunma da azalır. Bu etki metil halidlerdeki ($\text{CH}_3 \text{X}$) protonların δ değerleri ile açıklanabilir.

En az elektronegatif olan I protonlardan elektronları en zor çeker; böylece iyodun elektronlarının korunma etkisi en fazladır. Benzer şekilde, metanolün metil proton-

larının etrafındaki elektron yoğunluğu, oksijene bağlı olan protonun etrafındaki elektron yoğunluğundan daha fazladır, çünkü oksijen karbondan daha elektronegatif bir elementtir. Bu durumda metil pikleri hidroksil piklerinden daha yüksek alanda çıkarlar. Silikon oldukça elektropozitif bir element olduğundan TMS'deki proton piklerinin konumu bu modelle de açıklanabilir. Asidik protonun elektron yoğunluğunun çok düşük olması nedeniyle, RSO_3H veya RCOOH daki proton piki çok düşük alanda çıkar ($\delta > 10$).

Elektronegatiflik

$\text{CH}_3 - \text{X}$	X'in elektronegatifliği	Kimyasal kayma, δ (ppm)
$\text{CH}_3 \text{ F}$	4.0	4.26
$\text{CH}_3 \text{ OH}$	3.5	3.47
$\text{CH}_3 \text{ Cl}$	3.1	3.05
$\text{CH}_3 \text{ Br}$	2.8	2.68
$\text{CH}_3 \text{ I}$	2.5	2.16
$(\text{CH}_3)_4 \text{ C}$	2.1	0.86
$(\text{CH}_3)_4 \text{ Si}$	1.8	0.00

Magnetik Anizotropinin (non-uniformity) Etkisi

Çift veya üçlü bağlar içeren bileşiklerin spektrasındaki bazı proton piklerinin konumları yerel diamagnetik etki ile açıklanamaz. Örneğin, artan asidite (veya protonların bağlı olduğu grupların artan elektronegativite) özelliklerine göre sıralanan aşağıdaki hidrokarbonlardaki protonların değerleri düzensiz bir durum gösterirler:

Bitişik Atomların Hibridizasyonu ve π -Bağlarının Diamagnetik Etkisi

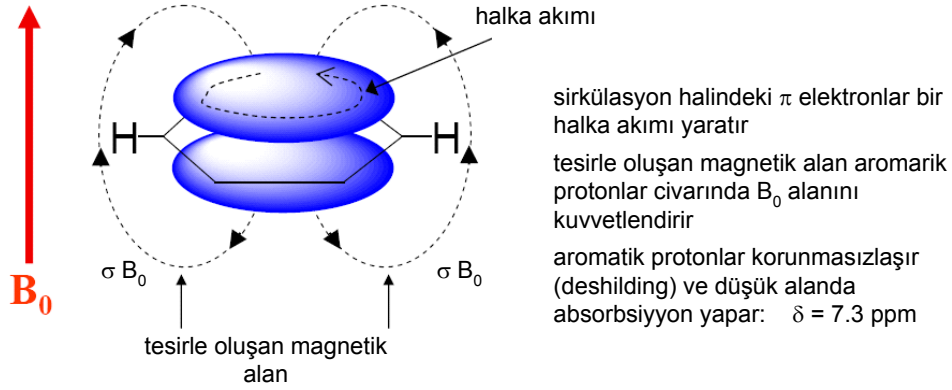
Hidrojen tipi (R = alkil)		δ (ppm)
$\text{RCH}_3, \text{R}_2\text{CH}_2, \text{R}_3\text{CH}$	alkil	0.8 – 1.7
$\text{R}_2\text{C} = \text{C}(\text{R})\text{CHR}_2$	alilik	1.6 – 2.6
$\text{RC} \equiv \text{CH}$	asetilenik	2.0 – 3.0
$\text{R}_2\text{C} = \text{CHR}, \text{R}_2\text{C} = \text{CH}_2$	vinilik	4.6 – 5.7
RCHO	aldehidik	9.5 – 10.1

Aldehit protonu RCHO ($\delta \sim 10$) ve benzen protonu ($\delta \sim 7.3$), bunların bağlı oldukları grupların elektronegatiflik özelliklerine göre bulunmaları gereken alandan çok daha düşük değerlerde çıkarlar.

Bu durum iki veya üçlü bağların kimyasal kaymada etkili olduğunu gösterir; etkiler bu tip bileşiklerin anizotropik magnetik özellikleriyle açıklanır.

Benzen Halkasındaki Protonlar

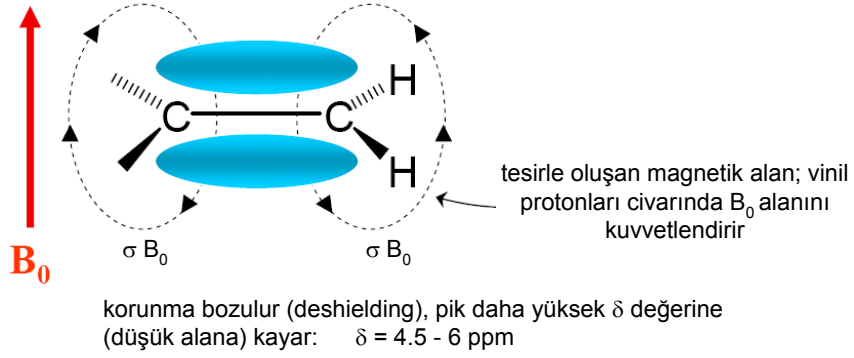
Bunun için önce "magnetik hassasiyet" ifadesini açıklayalım: Bir maddenin magnetik hassasiyeti bir dış alan tarafından tesirle magnetik hale getirilebilme kolaylığı olarak tarif edilir. Kristal aromatik bileşiklerin magnetik hassasiyetleri, aromatik halkanın uygulanan alana göre olan konumuna (yönüne) göre önemli derecede değişir. Bu anizotropi şeklindeki modelden açık olarak görülmektedir. Burada aromatik halka düzlemi magnetik alana diktir; bu konumda alan π elektronları etkileyerek halkanın etrafında dönmesine neden olur (bir halka akımı). Sonuç bir tel lupda oluşan akıma benzer; uygulanan alana zıt yönde hareket eden ikincil bir alan oluşur. Bu ikincil alan halkaya bağlı protonlara uygulanan dış alanla aynı yönde bir magnetik etki de yapar. Bu durumda, aromatik protonların rezonans haline getirilmesi için düşük bir dış alana gerekir. Bu etki halkanın alana göre diğer konumlarında ya hiç bulunmaz veya kendi kendini yok eder.



Halka akımı ile aromatik protonların korunmadan çıkması (deshielding)

Karbon-Karbon Çift Bağlardaki Protonlar

Etilenik çift bağı için de benzer bir model şekillendirilebilir. Molekül alana göre, şekildeki gibi bir konumda bulunursa, π elektronların bağ eksenine düzleminde dolaştığı düşünülür; oluşan ikincil alan protona etki ederek uygulanan alanı kuvvetlendirir. Böylece korunmanın bozulmasıyla pik daha yüksek δ değerine kayar.

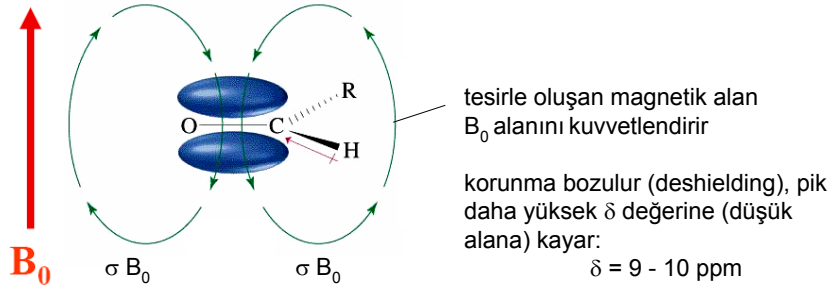


<http://www.uiowa.edu/~c004122c/Smith%20Chapter%202014.pdf>

Elektronik akımlar sonucu etilende korunmanın kalkması (deshielding)

Karbon-Oksijen Çift Bağlardaki Protonlar

Bir aldehit molekülünde bu etki, karbonil grubunun elektronegatif yapısından kaynaklanan etki ile birleşir ve sonuçta çok büyük δ değerlerine çıkarılır.

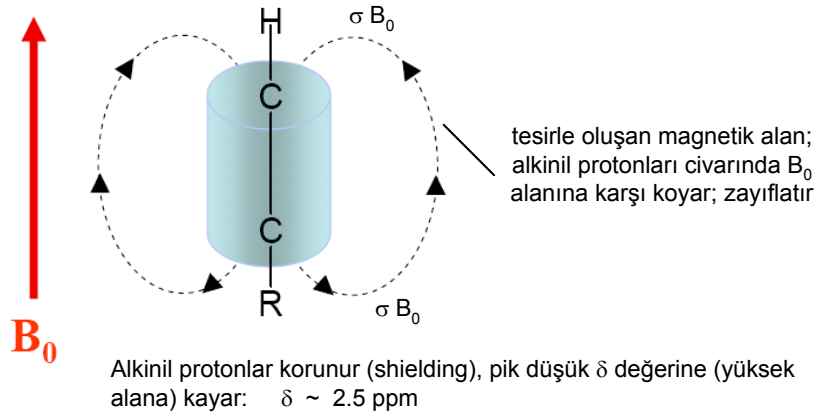


Organic Chemistry, 5th Edition L. G. Wade, Jr.

Aldehitlerde korunmanın kalkması (deshielding)

Karbon-Karbon Üçlü bağdaki Protonlar

Asitilenik bir bağda, bağ eksenindeki simetrik π elektronların dağılımı, elektronların bağ etrafında dolaşmalarına yol açar (tersine, bir çift bağın elektron dağılımındaki hareketsiz düzlem böyle bir dolaşmayı engeller). Şekilde bu düzenlenmede protonların kaydırıldığı görülmektedir. Bu etki, protonların asiditesinden ve bağın dik konumundan oluşan elektronik akımların etkisini (korunmanın kalkması) yok etmeye yetecek kadar büyüktür.



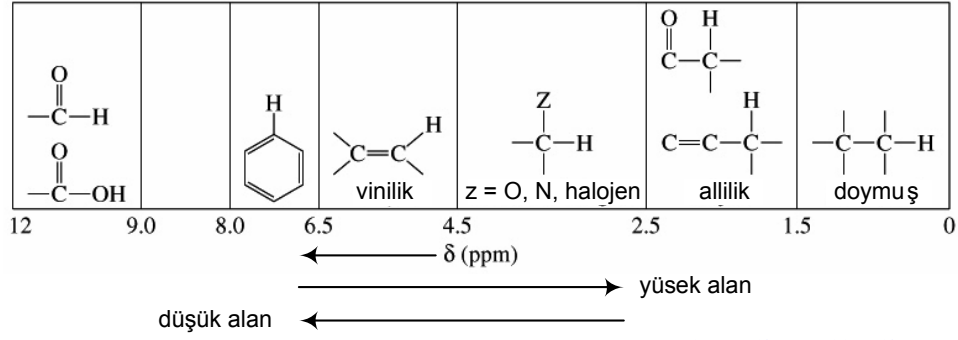
Asetilende korunma (shielding) oluşması

Kimyasal Kayma (Shift) ile Yapının İlişkisi

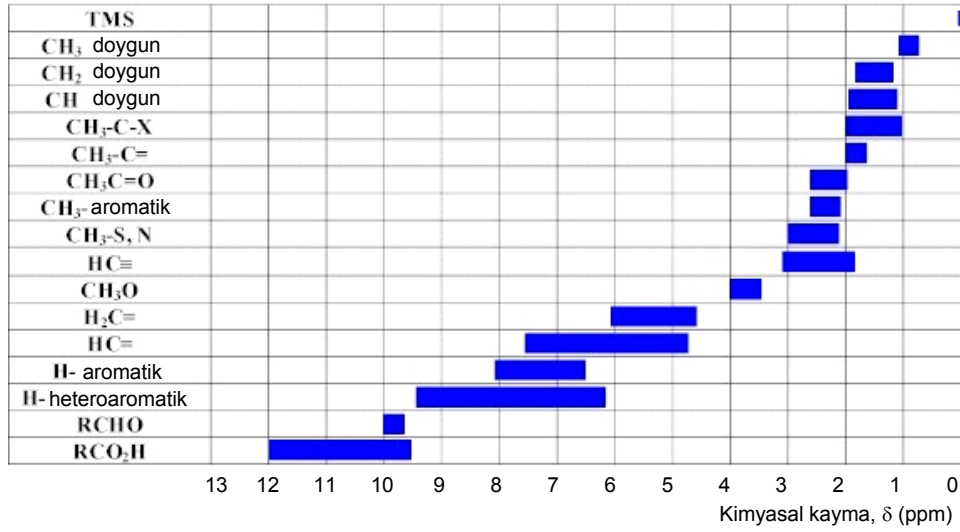
Kimyasal kayma fonksiyonel grupların tanımlanmasına ve grupların yapısal düzenlenmelerinin açıklanmasında kullanılır. Bu uygulamalar yapı ve kayma arasındaki deneysel ilişkilere dayanır. δ 'nin gerçek değeri madde konsantrasyonuna olduğu kadar solventin yapısına da bağlıdır.

Bu konuda çeşitli şekillerde düzenlenmiş ilişki grafikleri ve tabloları hazırlanmıştır. Çeşitli yapısal ortamlarda protonun absorpsiyon konumlarını gösteren ilişki çizelgeleri ve tablolar hazırlanmıştır. Aşağıda, örnek olarak iki ilişki çizelgesi ve bir tablo verilmiştir.

Bazı Grupların ^1H NMR Kimyasal Kayma Aralıkları



^1H -NMR Kimyasal Kayma Çizelgesi



Karakteristik ¹H Kimyasal Kaymalar (Shifts), δ

Proton Tipi	Yapı	δ , ppm
Siklopropan	C_3H_6	0.2
Primer	$R-CH_3$	0.9
Sekonder	R_2-CH_2	1.3
Tersiyer	R_3-C-H	1.5
Vinilik	$C=C-H$	4.6-5.9
Asetilenik	$C\equiv C-H$	2-3
Aromatik	$Ar-H$	6-8.5
Benzilik	$Ar-C-H$	2.2-3
Allilik	$C=C-CH_3$	1.7
Fluorürler	$H-C-F$	4-4.5
Klorürler	$H-C-Cl$	3-4
Bromürler	$H-C-Br$	2.5-4
İyodürler	$H-C-I$	2-4
Alkoler	$H-C-OH$	3.4-4
Eterler	$H-C-OR$	3.3-4
Esterler	$RCOO-C-H$	3.7-4.1
Esterler	$H-C-COOR$	2-2.2
Asitler	$H-C-COOH$	2-2.6
Karbonil bileşikleri	$H-C-C=O$	2-2.7
Aldehidik	$R-(H)C=O$	9-10
Hidroksilik	$R-C-OH$	1-5.5
Fenolik	$Ar-OH$	4-12
Enolik	$C=C-OH$	15-17
Karboksilik	$RCOOH$	10.5-12
Amino	RNH_2	1-5

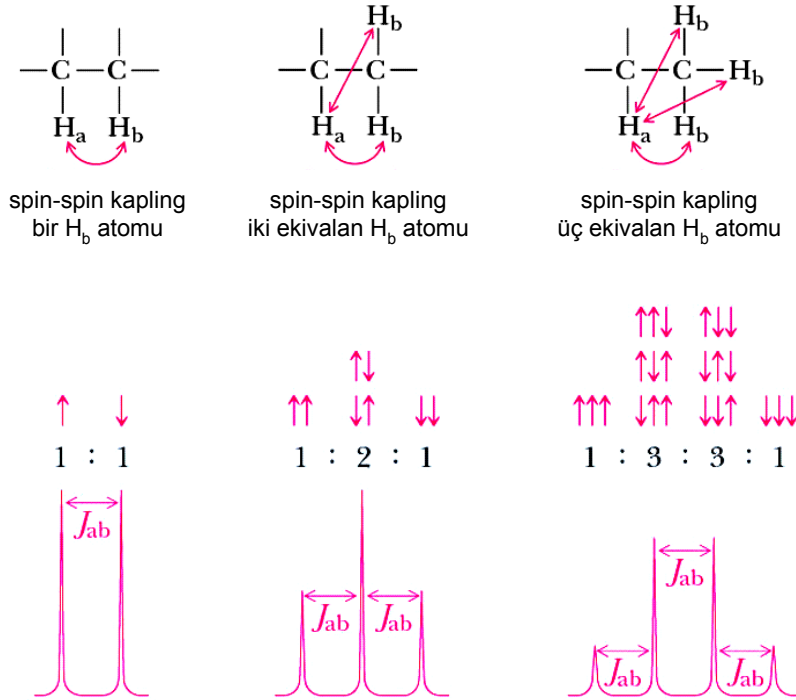
<http://wwwchem.csustan.edu/tutorials/nmrtable.htm>

SPİN-SPİN BÖLÜNMESİ (SPLITTING)

Spin-Spin Splitting (Bölünme): Aynı veya bitişik karbondaki eşdeğer olmayan protonlar arasındaki magnetik etkileşim nedeniyle piklerin, çoklu piklere bölünmesidir.

Spin-Spin Kapling (Eşleşme): İki proton birbirinin pikinin çoklaşmasına (split) neden oluyorsa, bu iki proton eşleşmiştir (kapıld). Eşleşmiş protonlar birbirinin NMR sinyalinin bölünmesine neden olurlar. n tane bitişik protonun kaplingi bir sinyali n+1 pike böler.

Kapling Sabiti, J, Hz: Sinyalin bölünme ölçüsüdür; bir çoklu pikler (veya bölünen pikler) arasındaki mesafeye kapling sabiti denir. J'nin büyüklüğü, sadece bir moleküldeki magnetik atomların neden olduğu alanlara bağlıdır, fakat dış alanın (B_0) gücünden bağımsızdır.



H_a protonunun bölünmesi ve kapling sabitleri (J)

Spin-Spin Splitting Koşulları

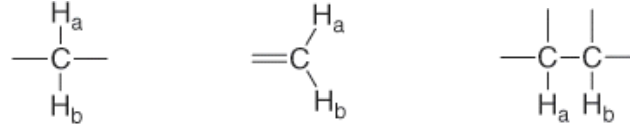
1. Eşdeğer protonların birbirleri üzerinde splitting etkisi yoktur. Metil klorürde üç C—H protonu, 1,2-dikloroetanda ise dört C—H protonu kimyasal olarak birbirleriyle eşdeğerdir; her iki molekülde de splitting olmaz.



2. Bir molekülde protonların birbirlerinden uzaklıkları iki karbon atomu arasındaki mesafeden daha fazla olduğunda, birbirlerine split etkisi yapmazlar. Aşağıdaki iki örnekten birincisinde splitting gözlenirken, ikincisinde genellikle splitting yoktur.



3. H_a ve H_b eşdeğer değilse, (a) ve (b) H_a ve H_b aynı karbon üzerinde olduğunda, ve (c) H_a ve H_b bitişik karbonlarda, olduğunda splitting gözlenir.



4. Bir molekülde, protonlar birbirlerinden 3 σ bağından daha fazla sayıda σ bağıyla ayrılıyorsa, genellikle splitting gözlenmez. 2-Bütanon ve etil metil eterde H_a ve H_b arasında 4 σ bağı bulunduğundan, her iki molekülde de splitting olayı yoktur.



n + 1 Kuralı: Bir hidrojene bitişik atomda (veya atomlarda), kendisiyle eşdeğer olmayan, fakat kendi aralarında eşdeğer olan n tane hidrojen bulunuyorsa, bu hidrojenin sinyali n+1 adet pike bölünür. Spinleri (I) $\frac{1}{2}$ ' den farklı olan çekirdekler için çoğalma ($2nI+1$) sayısına eşittir. Bir çoğalmanın relatif alanları bandın orta

noktasına göre simetriktir ve $(x+1)^n$ formülünün açılmasıyla elde edilen katsayılarla orantılıdır. Bu kuralın genel şeması aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Birinci Derece Çoklukların Relatif Şiddetleri ($I = \frac{1}{2}$)

Eşdeğer protonların sayısı, n	Piklerin sayısı, n + 1	Relatif pik alanları (Paskal üçgeni)
0	1 (singlet)	1
1	2 (dublet)	1 1
2	3 (triplet)	1 2 1
3	4 (kuartet)	1 3 3 1
4	5 (kuintet)	1 4 6 4 1
5	6 (sekstet)	1 5 10 10 5 1
6	7 (septet)	1 6 15 20 15 6 1
7	8 (oktet)	1 7 21 35 35 21 7 1

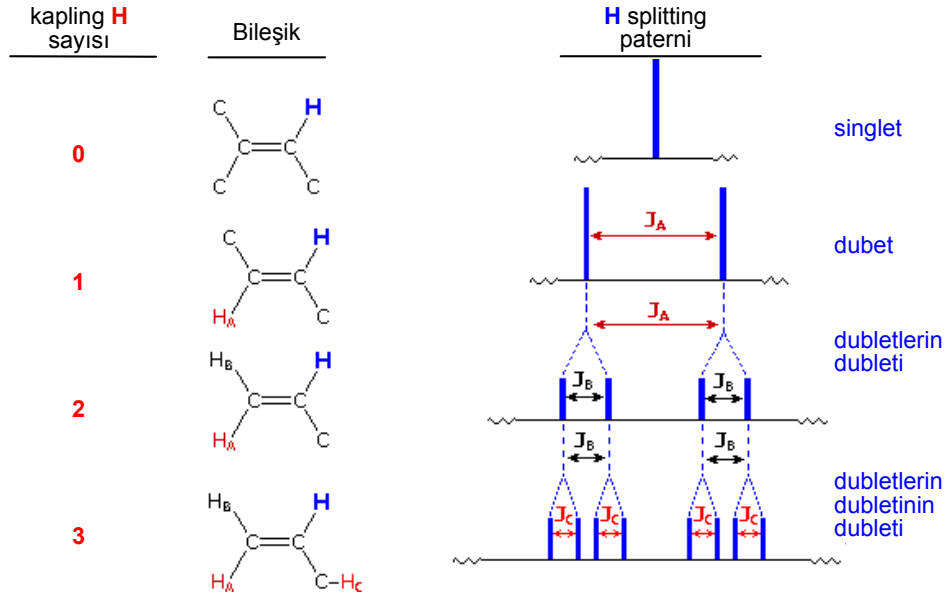
kapling H sayısı	Bileşik	Piklerin sayısı, n + 1	H splitting paterni	
0		0 + 1 = 1		singlet
1		1 + 1 = 2		dubet
2		2 + 1 = 3		triplet
3		3 + 1 = 4		kuartet

<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectry/nmr/nmr1.htm#nmr1>

Bir çekirdek, farklı J değerlerindeki iki veya daha fazla komşu çekirdekle spin-kapling yaparsa, siplittig paternin tamamı $n+1$ kuralına uymaz; bir J değeri için olan splittingler, diğer bir J değerindekilerden etkilenecek farklı splitting şekilleri verirler.

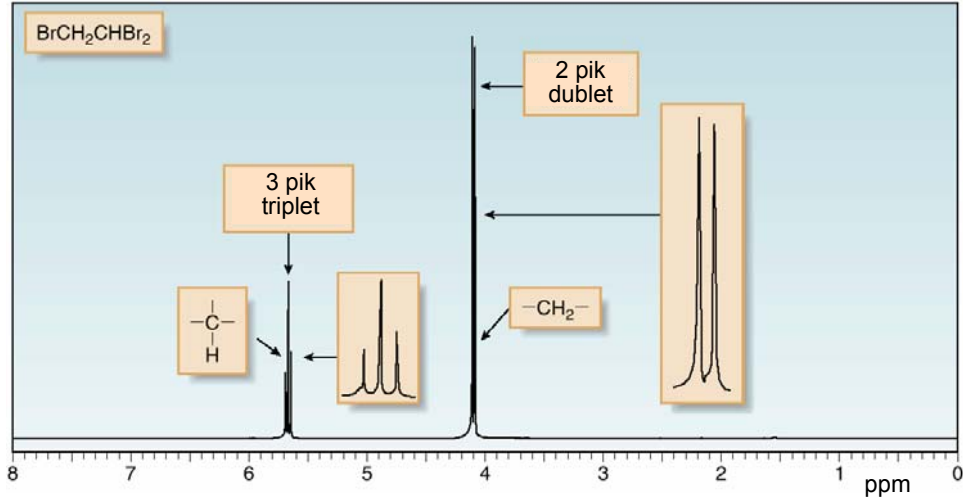
Örneğin, alkenil protonlarının splittinginde, yakındaki bir proton, sinyali bir dublete bölerek, ikinci yakın proton, dubleti, dubletlerin dubleti halinde böler.

Aşağıda, ikinci-derece spektra olarak yorumlanan bazı komplike spektra örnekleri verilmiştir.



ÖRNEK. 1

Br₂CHCH₂Br (1,1,2-tribromoetan)



http://www.jcu.edu/chemistry/faculty/kwan/mlkwan/Organic%20II%20Lab/Chapter14_LO.ppt#41

metilen grubundaki protonlar için:	$n+1 = 1+1 = 2$ pik	dublet
metin grubundaki proton, için	$n+1 = 2+1 = 3$ pik	triplet

Dublet pik grubu

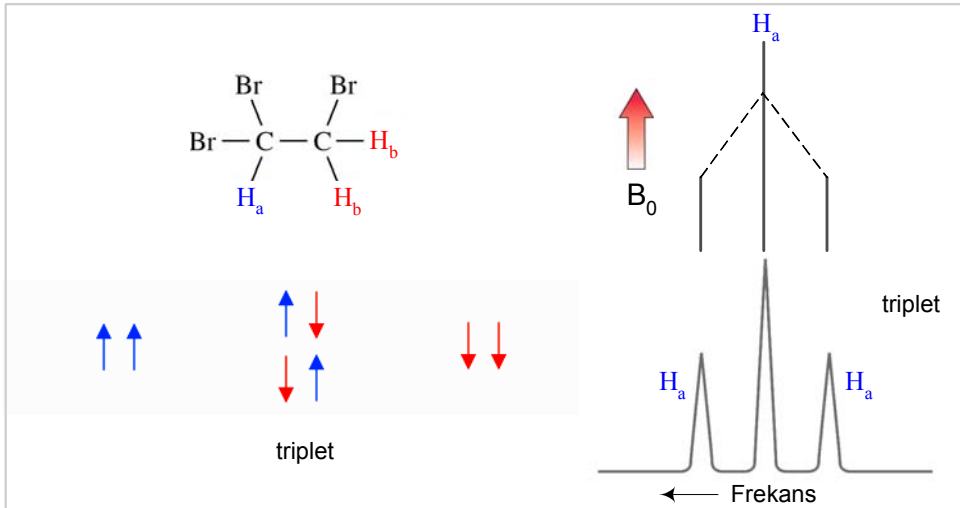
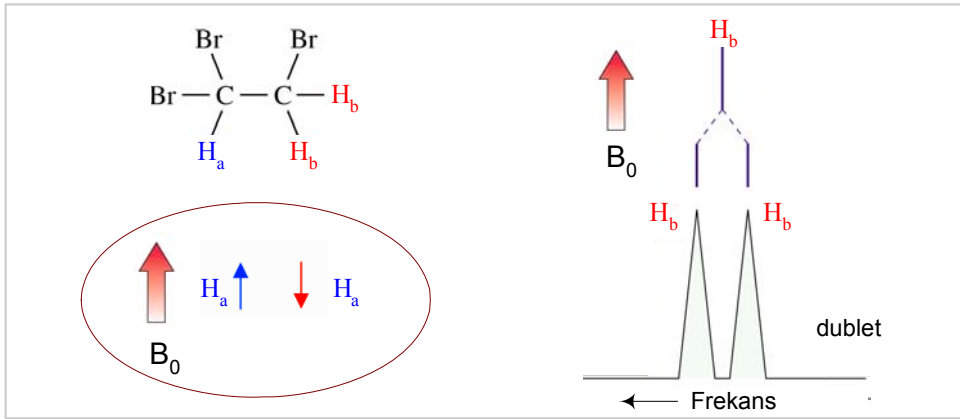
Moleküldeki CH₂ grubunun neden olduğu dubletin oluşum mekanizmasını inceleyelim. Bir magnetik alana (B₀) konulduğunda CH₂ grubuna bitişik karbondaki proton (CHBr₂), B₀ ile aynı yönde (↑) veya ters yönde (↓) yer alır. Bu durumda CH₂ protonları biri B₀'dan biraz daha büyük ve diğeri B₀'dan biraz daha küçük olan birbirinden çok az farklı iki magnetik alan algılar; absorpsiyon yapan protonlar NMR spektrumda iki farklı frekansta absorpsiyon yapar. Sonuçta tek absorpsiyon, eşit şiddetlerde iki pike (bir dublete) bölünür.

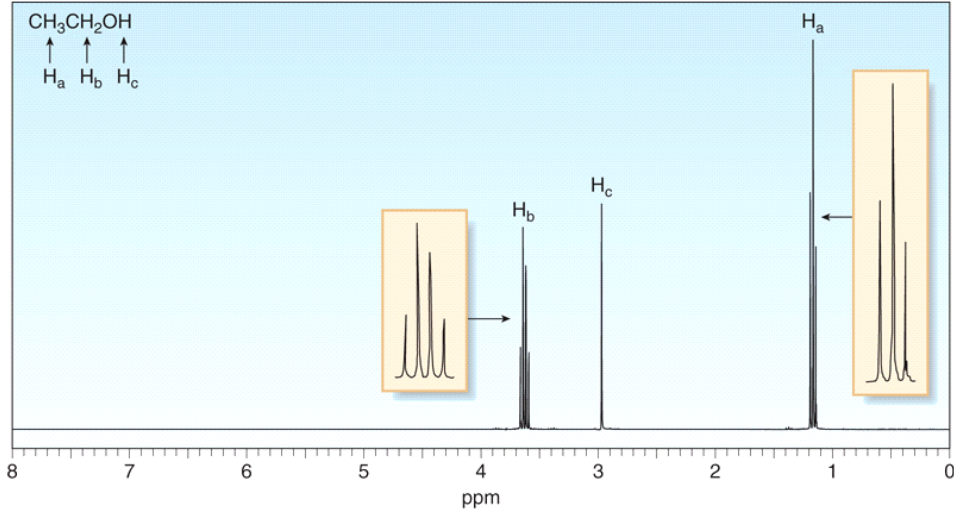
Triplet pik grubu

Bitişik karbon atomlarındaki H_a ve H_b, bir magnetik alan (B₀) uygulandığında, alan ile aynı (↑) veya zıt (↓) zıt yönde yönelir. Absorpsiyon yapan proton birbirinden çok az farklı üç magnetik alan algılar:

- B_0 'dan biraz büyük $B_0(\uparrow_a\uparrow_b)$
- B_0 'dan biraz küçük $B_0(\downarrow_a\downarrow_b)$
- B_0 ile aynı $B_0(\uparrow_a\downarrow_b)$

Absorblayan proton, üç farklı magnetik alan algıladığından üç farklı frekansta absorpsiyon yapar; dolayısıyla, tek absorpsiyon piki üçe (triplet) bölünür.



ÖRNEK. 2**CH₃—CH₂—OH (etanol)**

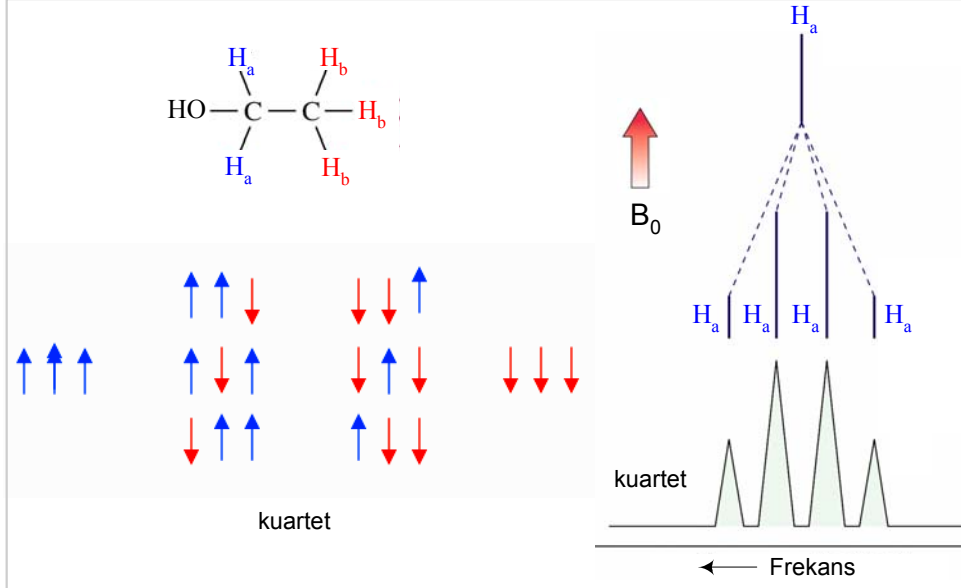
http://www.jcu.edu/chemistry/faculty/kwan/mlkwan/Organic%20II%20Lab/Chapter14_LO.ppt#41

metil grubundaki protonlar için:	$n+1 = 2+1 = 3$ pik	triplet
metilen grubundaki protonlar için	$n+1 = 3+1 = 3$ pik	kuartet
OH grubundaki proton için	$n+1 = 0+1 = 1$ pik	singlet

Metil grubundaki protonlar, yukarıdaki 1,1,2-tribromoetan örneğinde anlatıldığı gibi, metilendeki iki proton nedeniyle bir triplet pik grubu gösterirler. Alan oranları 1:2:1 dir.

Metilen bandının çoğalmasını, bitişik metil grubundaki üç proton tayin eder. Bir moleküldeki iki metilen protonunun (—CH₂—) dört olası spin hali vardır ve tüm örnek içinde bu bileşimlerin her biri eşit olarak temsil edilirler; pik alan oranları 1:3:3:1 olan dört pike ayrılır. Burada sekiz olası bileşim vardır; bunlardan üçlü bileşimlerden ikişer grubun magnetik etkileri birbirine eşittir; metilen piki alan oranları 1:3:3:1 olan dört pike ayrılır; bir kuartet meydana gelir.

(Etanoldeki OH protonu (çok saf etanol hariç), genellikle, bitişindeki protonların NMR sinyalini bölmez, bitişik protonlar da alkol OH sinyalini bölmezler; $n=0$.)

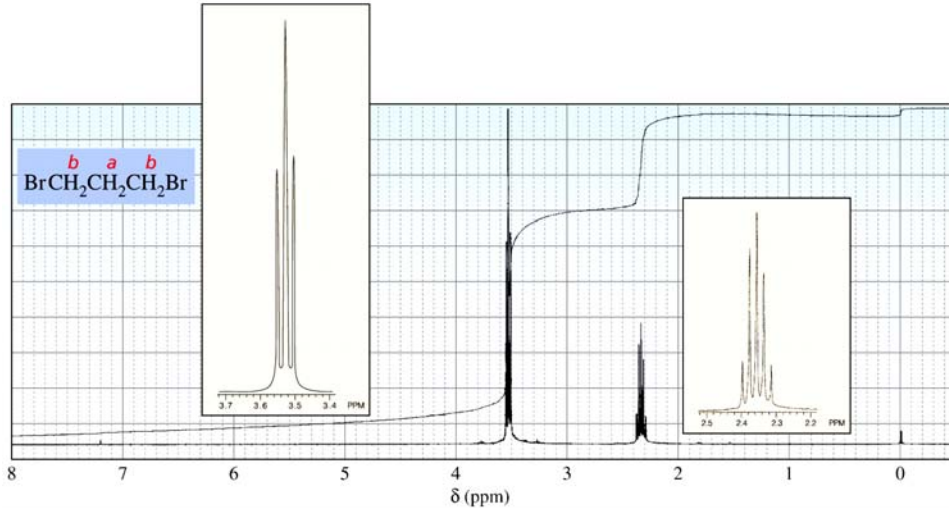


Kompleks Spin-Spin Splitting Paternleri

Işın absorblayan proton, bulunduğu karbon atomuna bitişik iki (veya daha fazla) karbon atomundaki eşdeğer olmayan protonlarla eşleştiğinde (kapıld) kompleks splitting meydana gelir.

ÖRNEK. 1

BrCH₂CH₂CH₂Br (1,3-dibromopropan)



Protonun bulunduğu karbon atomuna bitişik karbon atomlarındaki eşdeğer olmayan protonlar birbirleriyle eşdeğerlerse n+1 kuralı hala geçerliliğini korur.

Molekülün iki ucundaki dört eşdeğer protonun grup bandı sayısını merkez karbondaki protonlar (iki tanedir) belirler; buna göre, uçlardaki CH₂ grupları için:

$$H_b \text{ için: } n+1 = 2+1 = 3 \text{ pik}$$

$$\text{pik alanları oranı } 1:2:1$$

Merkez karbondaki iki metilen protonunun çoğalma sayısını da uçlardaki eşdeğer dört proton saptar:

H_a için $n+1 = 4+1 = 5$ pik

$(x + 1)^4$ formülünün açılmasıyla 1:4:6:4:1 katsayıları bulunur ve pik alanları bu katsayılarla orantılıdır.

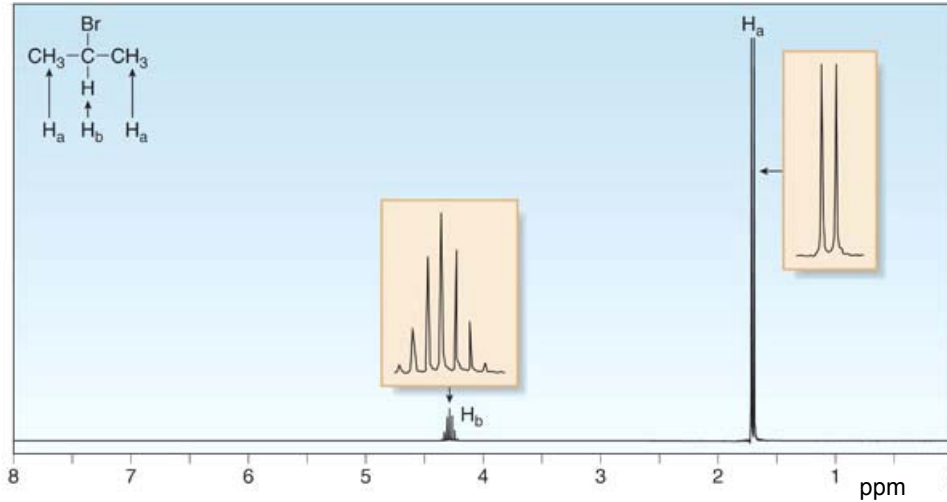
$$(x + 1)^4 = 1 x^4 + 4 x^3 + 6 x^2 + 4 x + 1$$

dir, her terimin katsayısı sıra ile yazılırsa

pik alanları oranı 1:4:6:4:1

ÖRNEK. 2

CH₃CHBrCH₃ (2-bromopropan)



<http://www.uiowa.edu/~c004122c/Smith%20Chapter%2014.pdf>

2-Bromopropana H_b'ye bitişik karbon atomlarındaki H_a ile gösterilen eşdeğer olmayan protonlar birbirleriyle eşdeğerlerdir; dolayısıyla n+1 kuralı geçerlidir.

İki metil grubundaki altı metil protonu, merkez karbondaki proton sayısı n = 1 olduğundan,

H_a için $n+1 = 1+1 = 2$ pik

pik alanları oranı 1:1

Merkezdeki karbon atomuna bağlı bir proton için de uçlardaki 6 proton nedeniyle ($n = 6$), 7 pikli bir grup bandı oluşur.

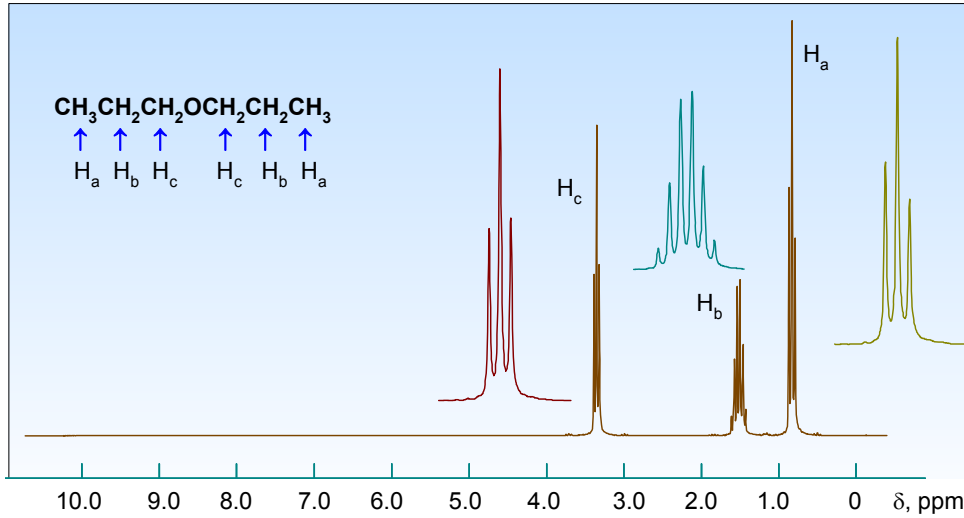
H_b için $n+1 = 6+1 = 7$ pik

bu piklerin alanları $(x+1)^6$ nın açılımıyla,

pik alanları oranı 1:6:15:20:15:6:1

ÖRNEK. 3

CH₃CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₃ (Dipropileter)



http://www.oglethorpe.edu/faculty/~m_wolf/PowerPoint/CareyOrgPP/8th%20nd%20semester/8Chapter%2016.ppt#109

Dipropilteerde H_c ile eşdeğer olmayan, H_c 'ye bitişik karbon atomlarındaki H_b protonları, ve H_b ile eşdeğer olmayan H_b 'ye bitişik H_a ve H_c protonları kendi aralarında eşdeğerdir; moleküldeki çekirdekler için $n+1$ kuralı uygulanabilir.

H_a için: $n+1 = 2+1 = 3$ pik $\delta = 0.8$ ppm

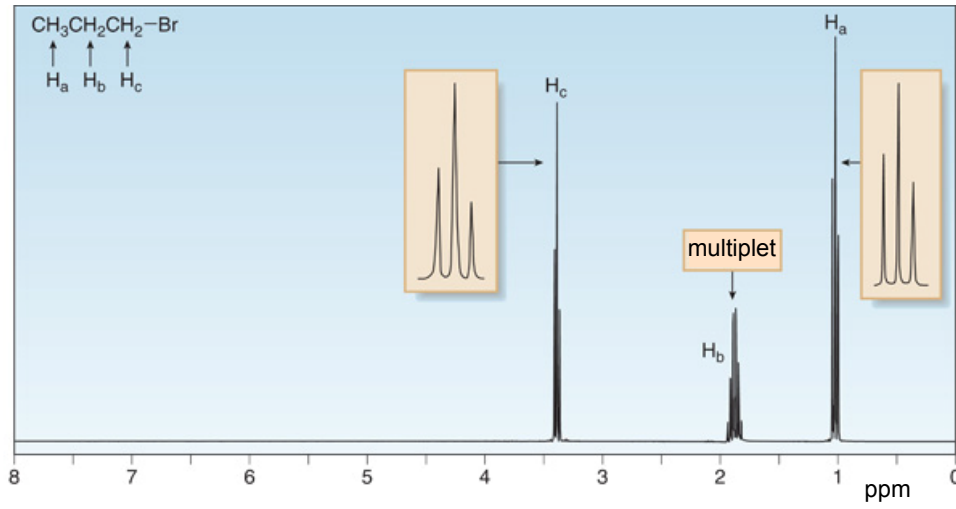
pik alanları oranı 1:2:1

H_b için: $n+1 = 5+1 = 6$ $\delta = 1.4$ ppm

pik alanları oranı	1:5:10:10:5:1	
H _c için:	n+1 = 2+1 = 3	δ = 3.2 ppm
pik alanları oranı	1:2:1	

ÖRNEK. 4

CH₃CH₂CH₂—Br (1-bromopropan)



<http://www.uiowa.edu/~c004122c/Smith%20Chapter%2014.pdf>

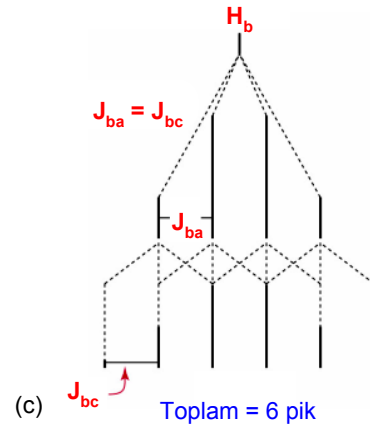
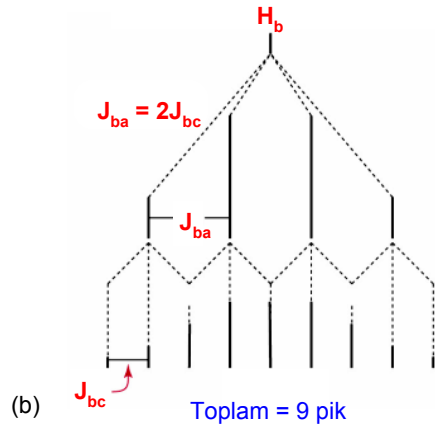
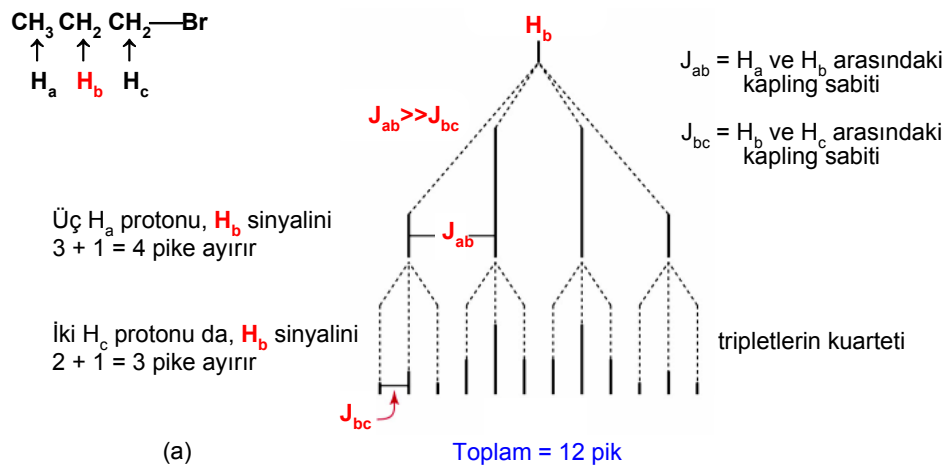
Metilen protonları (H_b) bandı, J_(ab) ve J_(bc) arasındaki fark nedeniyle, magnetiklikleri eşdeğer olmayan iki grup protonun etkisi altındadır; protonun (burada H_b) bulunduğu karbon atomuna bitişik bir karbon atomunda n tane ve diğer bitişik karbon atomunda da m tane eşdeğer olmayan protonlar bulunması halinde n+1 kuralı uygulanamaz; kapling sonucu sinyal, (n+1)(m+1) pike bölünür.

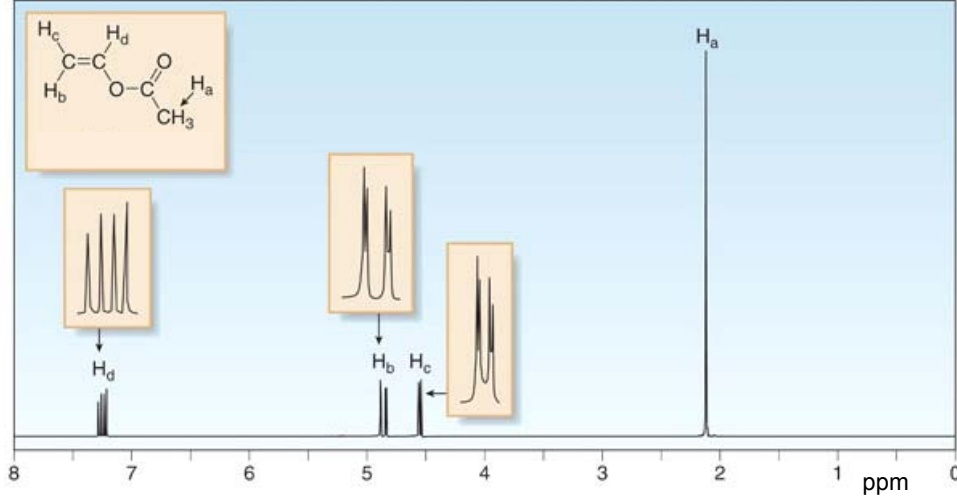
1-bromopropandaki H_a, H_b, H_c prtonları için pik sayıları:

H _a için:	n+1 = 2+1 = 3 pik	1:2:1
H _b için:	(n+1)(m+1) = (3+1)(2+1) = 12 pik	
H _c için:	n+1 = 2+1 = 3 pik	1:2:1

Aşağıdaki şekil(a)'da 1-bromopropanın H_b protonları için splitting (bölünme) diyagramı verilmiştir; görüldüğü gibi sinyal, 12 pike ayrılır; bölünme tripletlerin kuarteti şeklindedir. (Çoklukların çoklukları, veya multiplerin multipleri)

Piklerin sayısı, kapling sabitleri J_a ve J_b 'nin relatif büyüklüğüne bağlı olan sinyale göre belirlenir. J_a ve J_b birbirine yakın değerlerdeyse, pikler üst üste düşer ve daha az sayıda pik gözlenir (Şekil b ve c);



ÖRNEK. 5**CH₂CHOOCCH₃ (vinil asetat)**

http://www.jcu.edu/chemistry/faculty/kwan/mlkwan/Organic%2011%20Lab/Chapter14_LO.ppt#41

Dubletlerin dubleti splitting (bölünme): İki proton birbirinin bölünmesine neden olduğunda, eşleşme (kapling) meydana gelir.

Vinil asetatda H_c ve H_b birbiriyle eşdeğer değildir; bu nedenle, n+1 kuralı uygulanamaz. Bitişik konumdaki iki protonlar grubundan birinde n, diğerinde m tane olduğunda NMR sinyali = (n+1)(m+1).

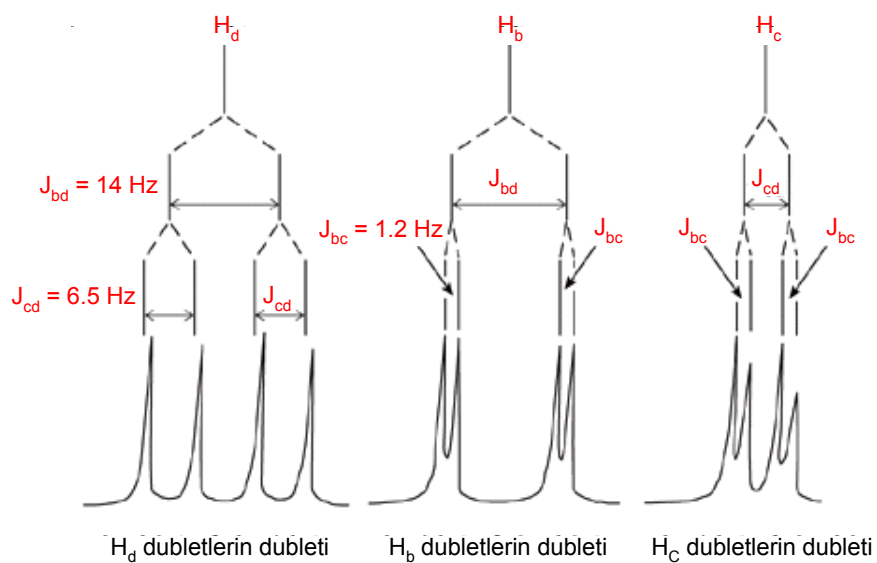
Alkenil protonlarının splitting paternleri birbirlerinden farklıdır; bunun nedeni, kapling sabitlerinin büyüklüklerinin farklı olmasıdır.

$$H_d \text{ dubletlerin dubleti} \quad J_{bd} = 14 \text{ Hz}, J_{cd} = 6.5 \text{ Hz}$$

$$H_b \text{ dubletlerin dubleti} \quad J_{bd} = 14 \text{ Hz}, J_{bc} = 1.2 \text{ Hz}$$

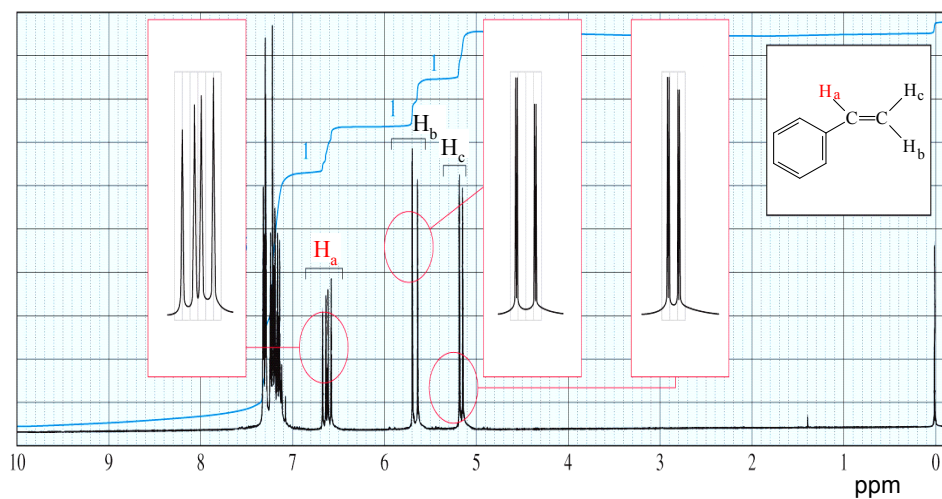
$$H_c \text{ dubletlerin dubleti} \quad J_{cd} = 6.5 \text{ Hz}, J_{bc} = 1.2 \text{ Hz}$$

Aşağıdaki şekilde vinil asetatın alkenil protonlarının splitting diyagramı verilmiştir; görüldüğü gibi, yakındaki bir proton, sinyali bir dublete bölerken, ikinci yakın proton, dubleti, dubletlerin dubleti halinde böler.



ÖRNEK. 6

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ (stiren)

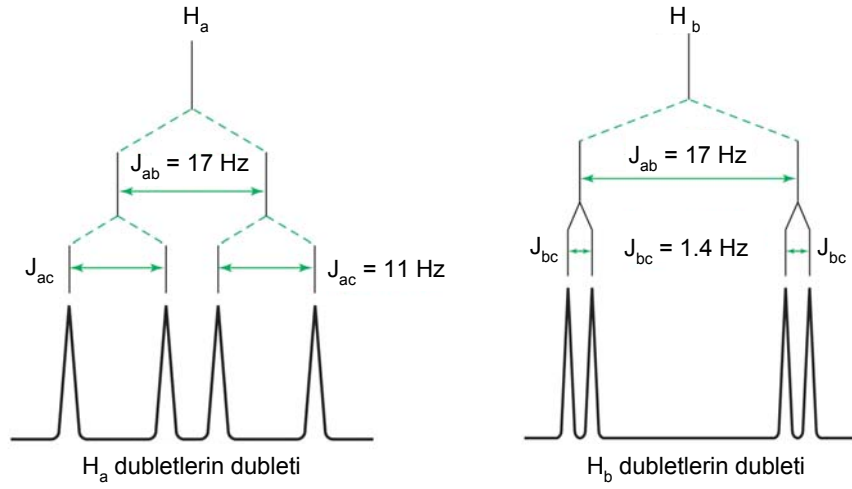


Stirendeki H_a sinyali H_b ile kaplin ($J_{ab} = 17$ Hz) yaparak, ve sonra H_c ile kapling sonucu ($J_{ac} = 11$ Hz) bir kez daha bölünür.

Stirendeki H_b protonu H_a ile kaplin ($J_{ab} = 17$ Hz) yaparak bölünür, ve sonra H_c ile kapling ($J_{bc} = 1.4$ Hz) sonucu bir kez daha bölünür.

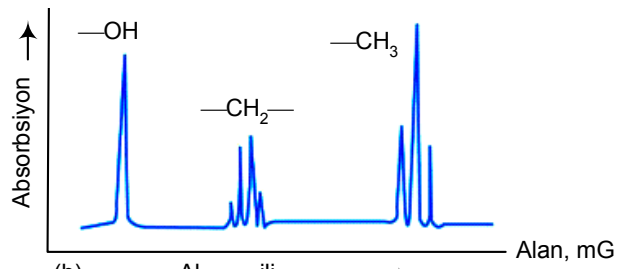
H_a ($\delta = 6.6$) H_a dubletlerin dubleti $J_{ab} = 17$ Hz, $J_{ac} = 11$ Hz

H_b ($\delta = 5.65$) H_b dubletlerin dubleti $J_{ab} = 17$ Hz, $J_{bc} = 1.4$ Hz



Kimyasal Yer Değiştirmenin Spektraya Etkisi

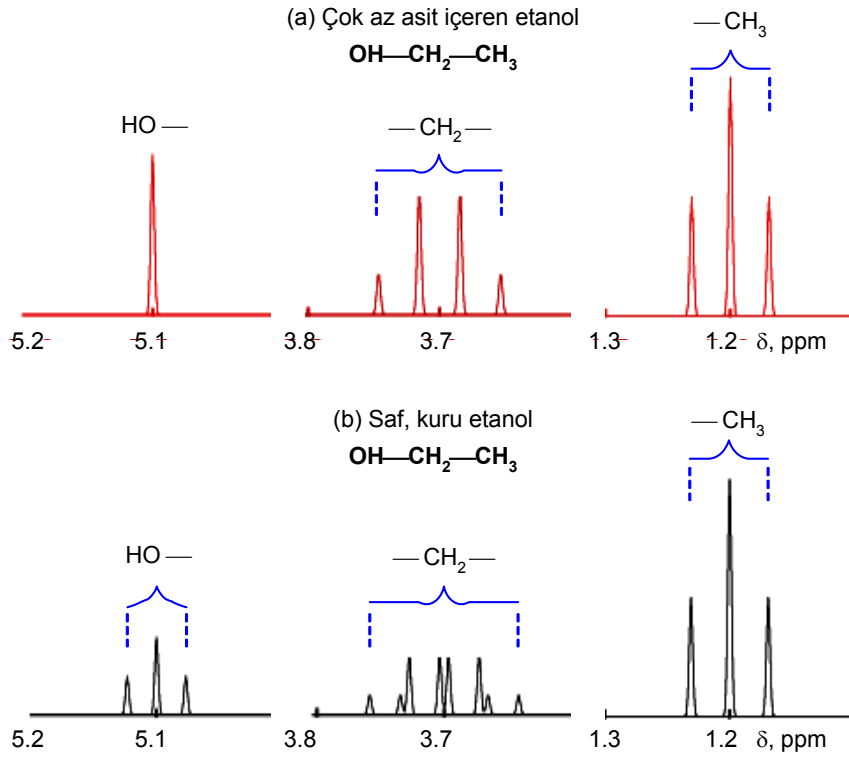
Kimyasal yer değiştirme NMR spektraya etkisini etanolün spektrumu üzerinde açıklayalım:



Etanolün 1H NMR spektrumu

Spektrumdaki OH protonunun bitişigindeki —CH₂— nedeniyle bir üçlü (triplet) grup piki vermesi beklenirken neden tek (singlet) bir pik görülür?

Metilen protonları ve OH protonları arasında sadece üç tane bağ vardır; OH ve metilen piklerinin sayısını artıracak, yani grup pikleri oluşturacak eşleşme olayı gerçekleşmelidir.



<http://www.science.fau.edu/chemistry/mari/instr-nmr/Instrumentation%20Lectures/Lecture%203%20Done%20v2.ppt#45>

Gerçekte, çok saflaştırılmış bir alkol örneği ile çalışıldığında şekil(b)'de görüldüğü gibi bir spektrum elde edilir; burada, beklenen üçlü OH pikleri ve metilenin sekizli grup piki gözlenebilmektedir. Saf örneğe eser miktarda bir asit veya baz ilave edildiğinde spektrum tekrar şekil(a)'daki görünümüne dönüşür.

OH protonlarının alkol molekülleri arasındaki yer değiştirmesinin ortamda bulunan safsızlıklarla olduğu kadar asitler ve bazlarla da katalizlendiği (artırılır) bilinmektedir. Bu katalistlerin varlığı durumunda dekapling olur (veya eşleşme bozulur). Yer değiştirme hızlı ise, her OH grubu kısa bir süre ile birkaç tane protona sahip olur; bu süre içinde, OH protonlarının hepsi metilen protonlarının üç spin düzeninin etkisinde kalırlar. Böylece alkolik protondaki magnetik etkilerin birbirini ortalamaıyla keskin ve tek bir pik oluşur. Yer değiştirme frekansı, etkileşen bileşikler arasındaki ayrılma frekansından daha büyük olursa, daima spin dekapling olayı ile karşılaşılır.

Kimyasal yer değiştirme sadece spin-spin spektrasını değil, kimyasal kayma spektrasını da etkiler. Safılaştırılmış alkol-su karışımları iyi tanımlanmış ve kolaylıkla ayrılabilen iki OH proton piki verirler. Katalist olarak bir asit veya baz ilave edildiğinde, iki pik birleşerek keskin tek bir hat şekline dönüşür. Burada katalist, alkol ve su arasındaki protonun yer değiştirme hızını artırarak korunma etkisini ortalama bir düzeye getirmiştir. Yer değiştirme hızı alkol ve suyun kendi hatlarının ayrılma frekansından biraz daha büyük olduğunda tek bir keskin hat elde edilir. Diğer taraftan, yer değiştirme frekansının bu frekans farkı ile aynı olması durumunda korunma etkisi ancak kısmen ortalananabileceğinden geniş bir hat çıkar. Hat genişliğinin yer değiştirme hızı ile olan ilişkisi, bu tür işlemlerin kinetikleri ile bağlantılıdır ve NMR ın önemli bir uygulama alanıdır.

İkinci Derece Spektra

$\Delta\nu/J$ nin 7'den küçük olması durumunda birinci derece spektra için geçerli olan kurallar geçerliliğini kaybeder, $n+1$ kuralı uygulanamaz. $\Delta\nu$ 'ün J 'ye yaklaşmasıyla iki grup pikinin iç kısmındaki pikler, dıştaki piklerin alanlarından harcıyarak büyürler, ve tabii bu durumda grup piklerinin simetrisi de bozulur. Böyle bir spektrumun analizi oldukça zorlaşır.

İkinci derece spektra J değerlerinin kıyaslamasına dayanan geleneksel metotlarla analizlenemez. Bazı basit paternler deneyimli kişilerce anlaşılabilir ve tanımlanabilirse de, çok kompleks spin sistemleri ancak spektral simülasyon programlarıyla aydınlatılabilir; örneğin, tahmin edilen çeşitli J değerleri ve kimyasal kayma farklarından yararlanılarak teorik bir spektrum elde edilebilir.

Bazı tanımlar

Her farklı proton A, B, C, .. harfleriyle gösterilir.

- Protonlar kimyasal ve magnetik olarak eşdeğerse, A2, B2, .. gibi işaretlenir.
- Protonlar kimyasal olarak eşdeğer, fakat magnetik olarak eşdeğersizse AA', BB', ile tanımlanır.

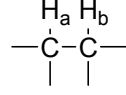
Bir çift protonun kimyasal kayması birbirinden çok farklıysa tanımlamada X, Y Z harfleri kullanılır. Üçlü protonlar grubu durumunda, M, N, ..ara harfkerle işaretleme yapılır.

İkinci derece spektrada önemli etkenler

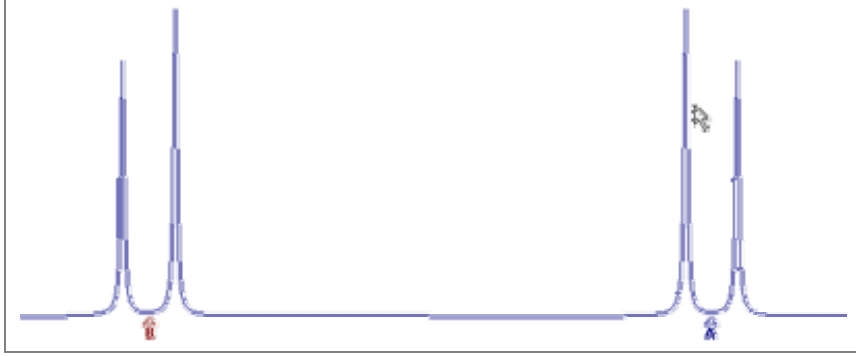
- Magnetik eşdeğersizlik.
- Kapling yapan protonlar arasındaki kimyasal kayma (ν) farkının, kapling sabitine (J) yakın değerlerde olması.

$\Delta\nu/J$ değerleri

- $\Delta\nu/J > 10$ olduğunda, bölünme paterni birinci derecedir; bu durumda iki protonun eşleşmesi (kaplingi) zayıftır.
- $\Delta\nu/J < 10$ olduğunda ise, bölünme paterni ikinci derece haline gelir; bu durumda iki proton arasındaki kapling kuvvetlenir.

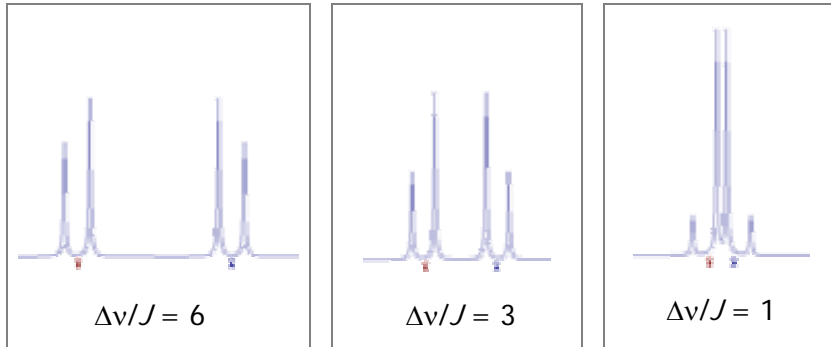
ÖRNEK. 1**A2, AB ve AX Spin Sistemleri**

(a) İki yakın (komşu) proton vardır. $J = 7 \text{ Hz}$. $\Delta\nu/J$ büyükse, birinci derece bir spektrum elde edilir. Spin sistemi AX tir, ve kapling zayıftır (kimyasal kaymaya göre). Sonuç: İki dublet



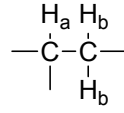
(b) $\Delta\nu/J$ küçüldükçe ikinci derece etkinleşmeye başlar; kapling enerji seviyeleri kimyasal kaymalarla örtüşmeye başlar.

Spin sistemi "AB" dir ve kapling kuvvetlenmeye başlamıştır. $J = 7 \text{ Hz}$ değeri korunmaya devam eder.

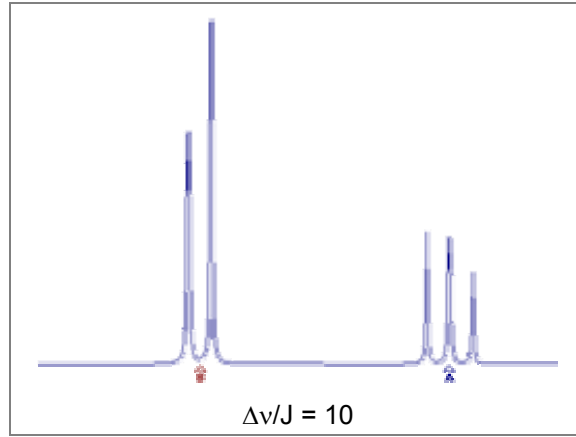


ÖRNEK. 2

AX2, AB2 Spin Sistemleri

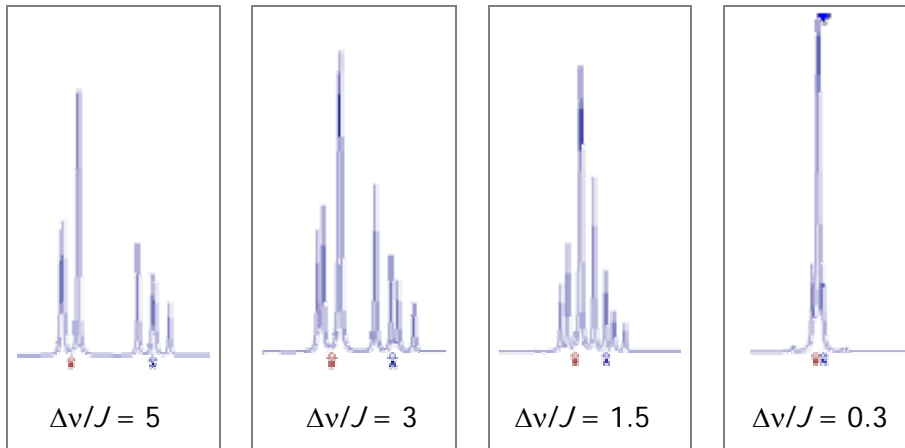


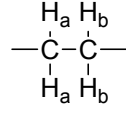
(a) $\Delta\nu/J$ büyük olduğunda, birinci derece spektrum elde edilir. Sonuç: Bir dublet ve bir triplet.



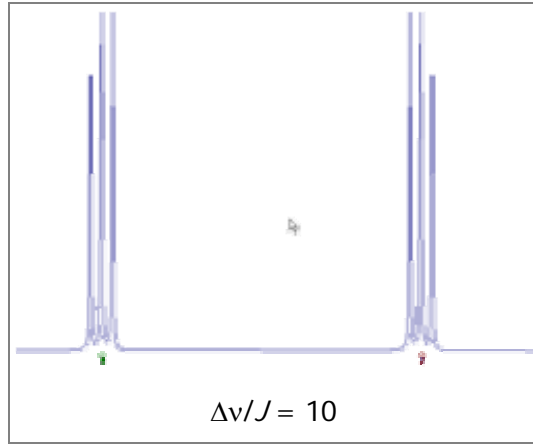
(b) $\Delta\nu/J$ değeri düşüktüğü ikinci derece davranışı gözlenmeye başlar.

Spin sistemi: AX2, AB2 şekline döner.



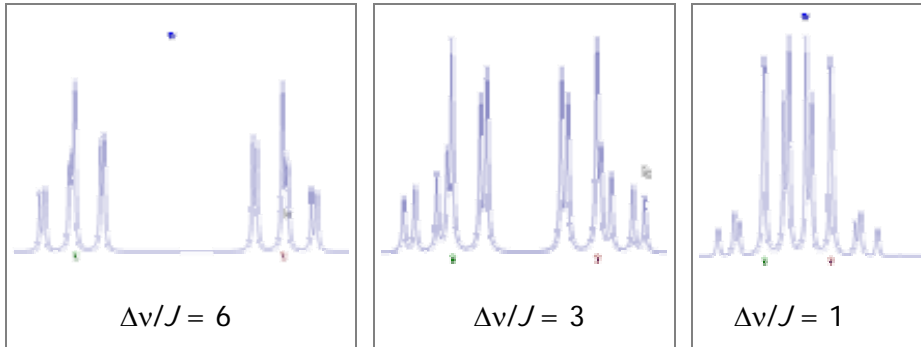
ÖRNEK. 3**A2X2, A2B2 Spin Sistemleri**

(a) $\Delta\nu/J$ büyük olduğunda, birinci derece spektrum elde edilir. Sonuç: Bir çift triplet.



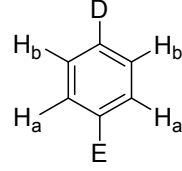
(b) $\Delta\nu/J$ değeri düştükçe ikinci derece davranışı gözlenmeye başlar.

Spin sistemi: A2X2, A2B2 şekline döner.



ÖRNEK. 4

AA'XX', AA'BB' Spin Sistemleri



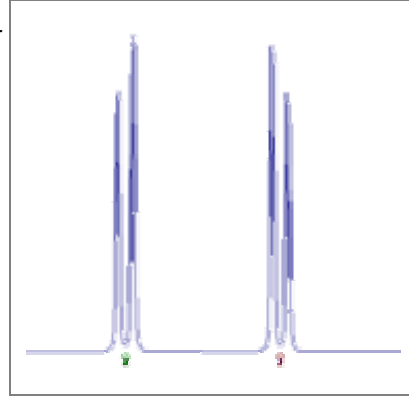
(a) Bu örnekte magnetik eşdeğersizliğin sonucu görülmektedir.

$$J_{\text{orto}} = 10 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{meta}} = 3 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{para}} = 0 \text{ Hz}$$

D ve E çok farklı elektronegatif değerlerde olduğunda, $\Delta\nu/J = 10$ değerinde, spektrum iki dublete benzer.



(b) Bu örnekte magnetik eşdeğersizliğin sonucu görülmektedir.

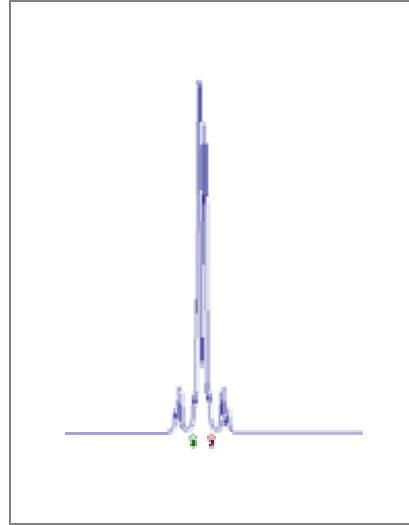
$$J_{\text{orto}} = 10 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{meta}} = 3 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{para}} = 0 \text{ Hz}$$

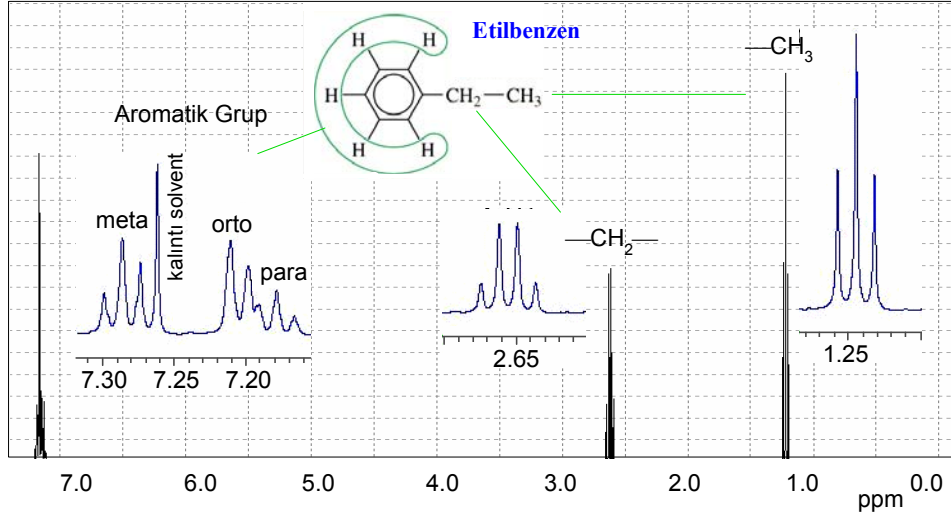
D ve E birbirlerine yaklaştıklarında (elektronegatifliğin uzaklaştığı kadar) ikinci derece etki açık olarak gözlenir.

D ve E benzer elektronegativitede olduğunda, $\Delta\nu/J = 1$ dir.



<http://onsager.bd.psu.edu/justik/CHEM%20430/CHMBD430%20-%20NMR%20Spectroscopy%20-%20III.ppt#54>

Etilbenzen Spektrumunda Spin Sistemi

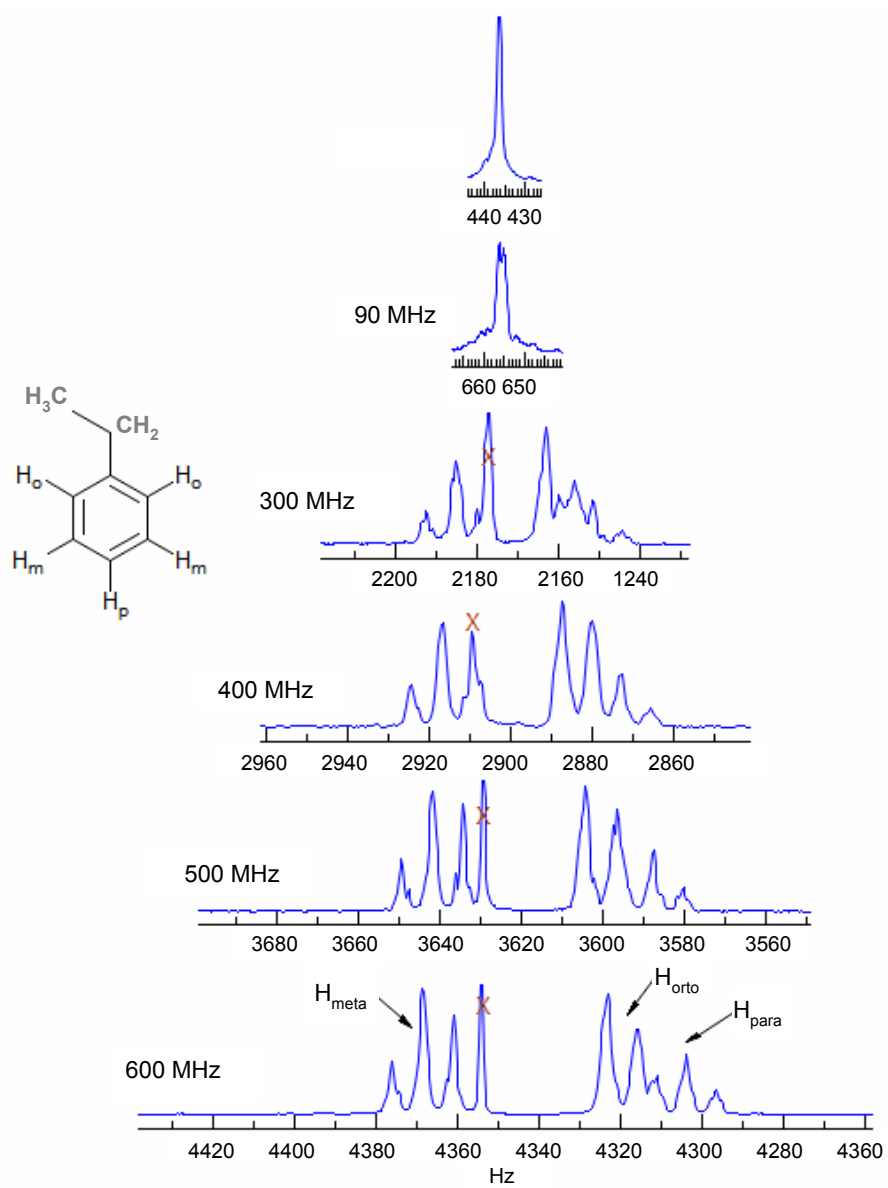


Metil (CH₃) grubunun kapling paterni A3X2 formundadır; bir AX₂ multiplite benzer, dolayısıyla birinci derece spektrum görünümündedir: Triplet

Benzer şekilde metilen (CH₂) grubu da A2X₃ formundadır; bu ise AX₃ ile eşdeğerdir. Gruplar spektrumda geniş bir mesafeyle ayrıldıklarından birinci derece bir görünüm verirler: Kuartet

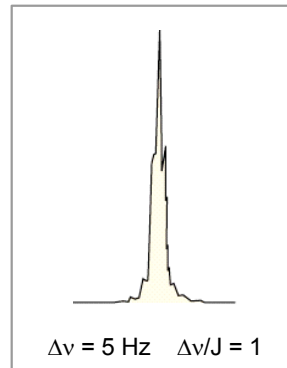
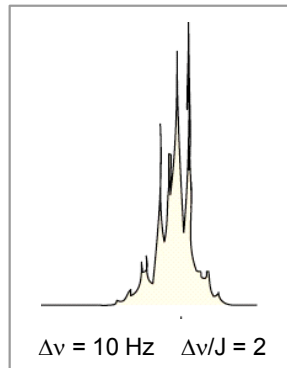
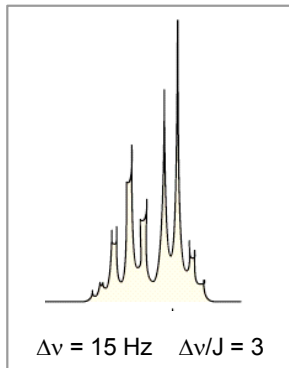
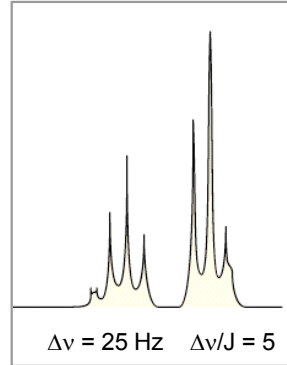
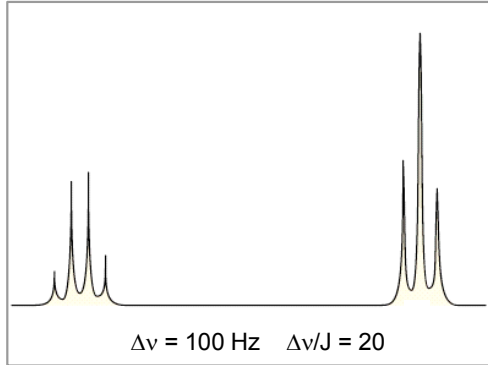
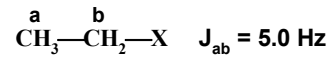
Aromatik sinyaller birbirlerine çok yakındırlar; ikinci derece etkiler ortaya çıkar. Meta ve para sinyaller triplet şeklindeyken, orto sinyali bir dublettir.

NMR kapling bilgilerinin açık bir şekilde görülebilmesinde spektrometrenin alan kuvvetinin çok etkilidir. Etil benzen spektrumunun, farklı alan kuvvetlerinde, sabit Hz skalasında alınmış spektrumunun aromatik sinyaller bölgesi aşağıdaki şekilde verilmiştir; sinyaller 60 MHz'de hemen hemen bir singlet görünümündeyken 600 MHz'de bir pikler takımı şeklini almıştır.



<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/05-hmr-09-2ndorder.htm>

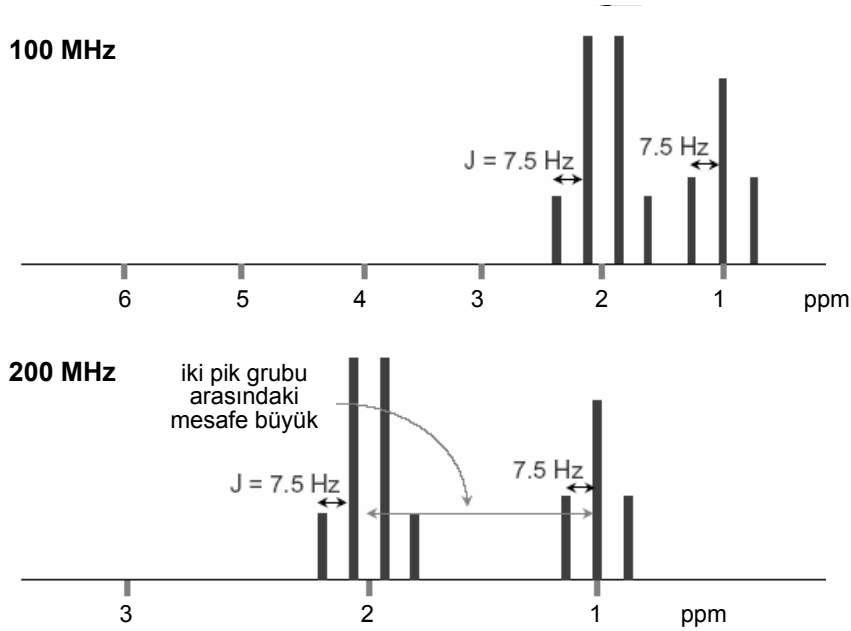
Bir Etil Grubunun, $\Delta\nu/J$ Oranının Fonksiyonu Olarak Splitting Paterni



Kompleks Spektranın Analizinde Yardımcı Yöntemler

Magnetik Alanın Artırılması

Magnetik alanın artırılması kimyasal kaymaları yükseltir, fakat kapling sabitlerini etkilemez. Bu durumda, tanımlanamayan kuvvetli bir magneti bulunan bir cihazla bir ikinci derece spektranın etkileri en aza indirgenir, birinci derece analize dönüştürülebilir; örneğin, bir triplet ve bir kuartet içeren bir spektrum, $J = 7.5$ değeri değişmediği halde 100, 200 MHz cihazlarda aşağıdaki gibi bir görünüm verir.



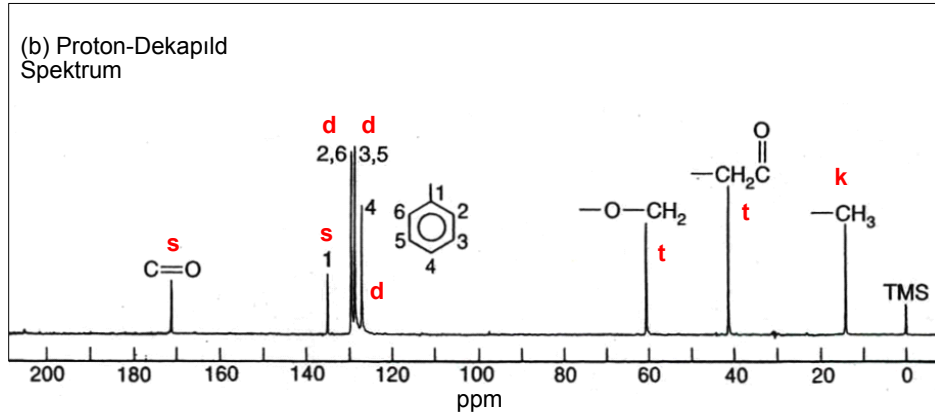
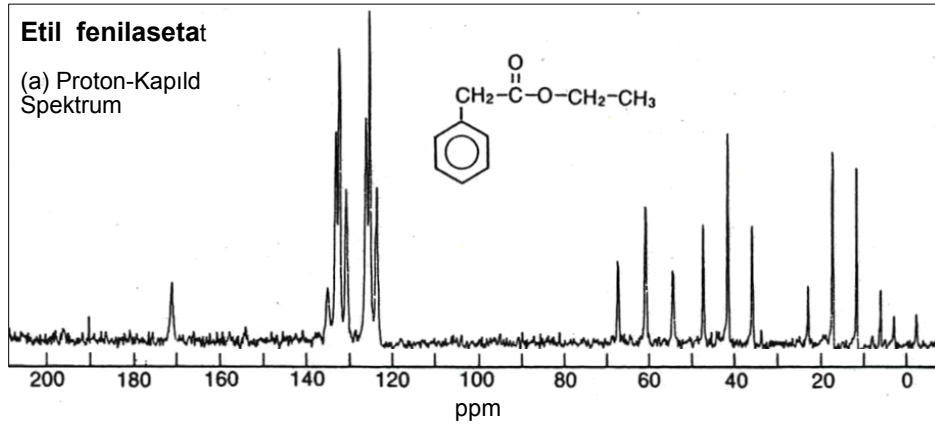
İzotopik Sübstitüsyon

Bir moleküldeki bir veya daha fazla protonun yerine deuteriyum substitue edilerek bu protonlara ait absorpsiyon piklerinin kaybolması sağlanır. Ayrıca bir deuteriyum ile bir proton arasındaki kapling, iki proton arasındaki kaplinge göre çok zayıf olduğundan spektra daha da basitleşir.

Spin Dekapling (Eşleşmenin Bozulması)

Spin-spin dekapling, diğer çekirdek tarafından yaratılan rezonans bölünmesini yok eder. Böyle bir durumda spektra basitleşir, multipletler singletlere dönüşür, hangi rezonansın hangisiyle eşleştiği bilgisi edinilir. Ayrıca, sinyal/gürültü oranı yükselir. Bu avantajların yanında eşleşmenin bozulmasının çoklu yapı ile kapling sabiti bilgisi kaybolması gibi bazı dezavantajları da vardır. Dekapling prosete örnek, 40-70 MHz aralığındaki geniş bir yüksek şiddetdeki radyo frekansıyla karşılaştırılır; tarama, ~15 MHz dolayındaki frekanslarda normal şiddetlerde yapılır. Bu koşullar altında tüm protonlar doyurulmuş olduğundan ^{13}C ile kapling yapamazlar.

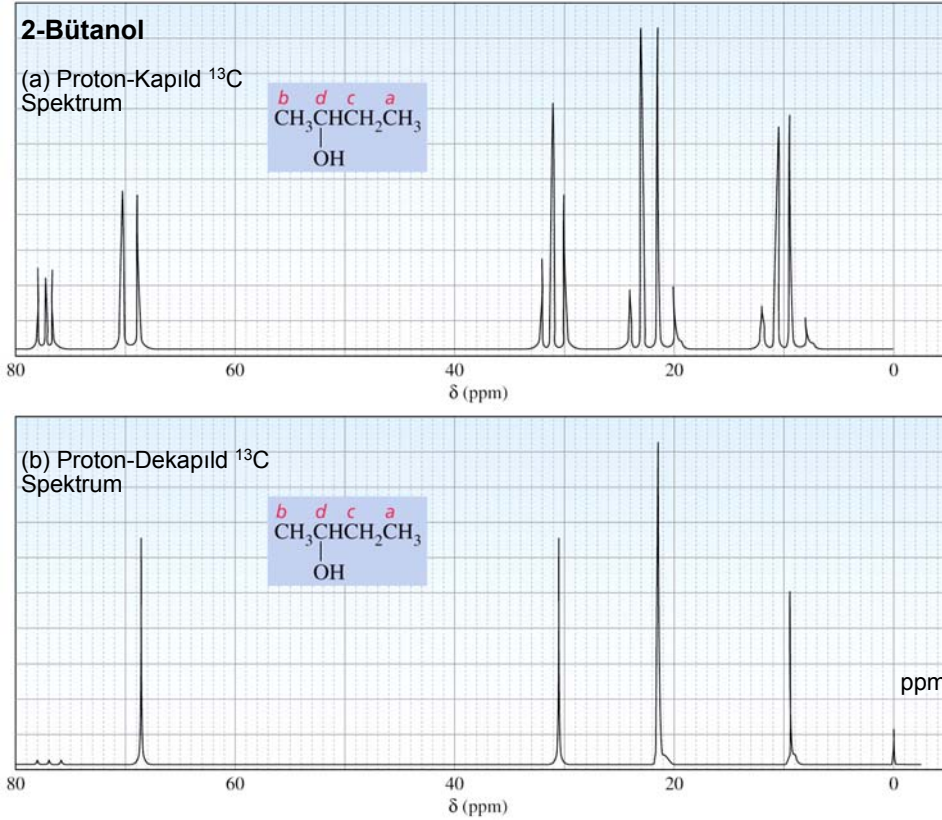
Etil fenilasetatın proton-kapıld ve proton-de kapıld ^{13}C NMR spektrumları:



(b)'de, her karbon atomu tek bir sinyal elde edilmiştir. (Bazı cihazlar dekapıld spektrada piklerin çokluk sayılarını da gösterir; şekil(b)' de s: singlet, d: dublet, t: triplet, k: kuated spin bölünme şekilleri de verilmiştir.)

Proton-dekapıld spektranın tanımlanması kolaydır, ancak spektradan edinilebilecek pek çok bilgi kaybolur (her bir karbon atomundaki bağlı hidrojenlerin sayısının görülememesi gibi). Daha ileri bir teknik olan off-rezonans tekniğinde, hala kolay tanımlanabilen spektrumlar alınabildiği gibi, bilgi kaybı da giderilir; off-rezonans dekapıld spektrumda her karbondaki proton sayıları görülebilmektedir.

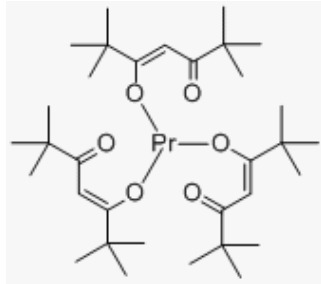
2-Bütanolün proton-kapıld ve proton-de kapıld ^{13}C NMR spektrumları:



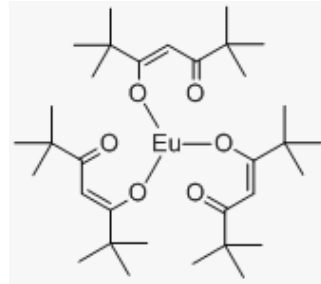
Kimyasal Kaydırma Reaktifleri (Maddeleri)

Proton NMR spektrinin yorumlanmasında "kaydırma reaktifii" denilen maddelerden çok yararlanır. Bunlarla bazı bileşiklerin absorpsiyon pikleri daha büyük bir frekans aralığına yayılır. Böylece üst üste düşen pikler birbirinden uzaklaşarak ayrılırlar ve tanımlama kolaylaşır.

Kaydırma maddeleri olarak, çoğunlukla europyum ve praseodymiyum kompleksleri kullanılır. Birer örnek, aşağıda formülü verilen praseodymiyum(III)'ün ve europyum(III)'ün dipivalometanato kompleksleridir [$\text{Pr}(\text{DPM})_3$ ve $\text{Eu}(\text{DPM})_3$].



$\text{Pr}(\text{DPM})_3$ = tris (2,2,6,6-tetrametil-3,5-hepandionato) praseodymiyum(III)

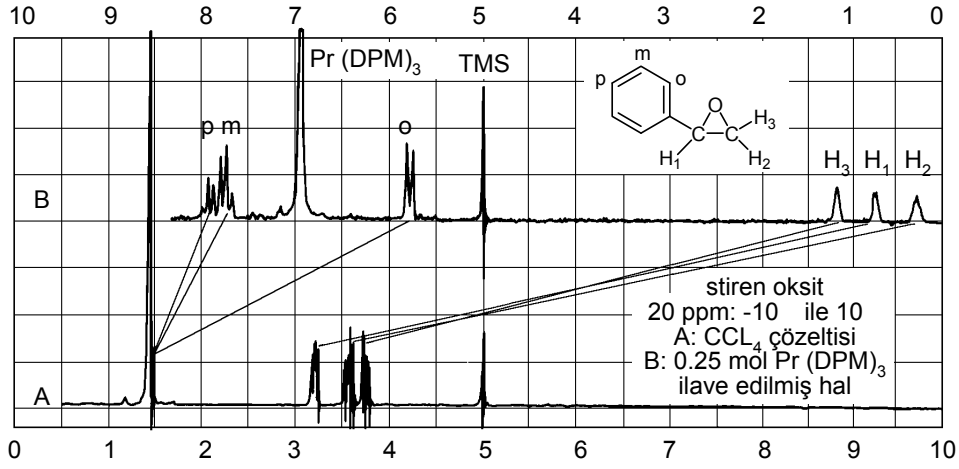


$\text{Eu}(\text{DPM})_3$ = tris (2,2,6,6-tetrametil-3,5-hepandionato) europyum(III)

Bu nötral komplekslerdeki praseodymiyum veya europyum iyonu, yalnız olan elektron çiftleri ile etkileşerek koordinasyonunu artırma özelliğindedir. Bu özellik nedeniyle kompleks, serbest elektron çiftleri içeren oksijen, ve diğer atomların bulunduğu moleküllerle reaksiyona girer.

Europyumun veya praseodymiyumun DPM kompleksleri, CCl_4 , CDCl_3 ve C_6D_6 gibi polar olmayan solventler içinde kullanılır; böylece, metal iyonu üzerindeki elektron alıcıya karşı solventin analite rakip olması önlenir.

Aşağıdaki şekilde stiren oksitin karmaşık spektrumuna $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ 'ün etkisi görülmektedir. Burada oksijenin bağlı olduğu kısımlara en yakın olan hidrojenler daha yüksek alanlara (TMS referansının da üstünde) kaydırılmıştır. Halkadaki orto-hidrojen de, metal iyonuna daha yakın olduğundan, m- veya p-hidrojenlerden daha yüksek alanlara çıkarılmıştır.



Stiren oksidin NMR spektrumuna Pr (DPM)₃ ün etkisi; A: kaydırma reaktifi bulunmadığı durum, B: kaydırma reaktifi bulunduğu hal

Eu(DPM)₃ ile de benzer etkiler gözlenir, sadece kaymalar biraz daha düşük alanlarda olur. Bunda da en çok etkilenen protonlar metal iyonuna en yakın olanlardır.

Kimyasal kaymanın en önemli kaynağı, paramagnetik praseodymiyum veya europyum iyonlarının büyük magnetik momentlerinin yarattığı ikincil magnetik alandır. Analit ile kaydırma reagenti arasındaki kompleksin geometrisi bilinirse, analitteki çeşitli protonların kayma mesafesiyle ilgili mantıklı tahminler yapılabilir.

Yararlanılan Kaynaklar

Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981