

¹H NMR İLE KALİTATİF ANALİZ-1

¹H NMR ile Yapı Tayini

Ref. e/makaleleri, Enstrümantal Analiz,
IR ve ¹H NMR ile Yapı Tayini

Her NMR spektrumu bir karmaşık bilgiler topluluğudur. Spektrayı kolaylıkla çözebilecek tek bir yol yoktur; pek çok verinin düşünülmesi ve bunların bir araya getirilmesiyle elde edilen spektrum arasında bağlantı kurulması gereklidir. ¹H-NMR üç temel veri verir; bunların her birinin ayrı ayrı değerlendirilmesi gerekir.

- Kimyasal kayma (shift) verileri: Protonun çevresini tanımlar, örnekte ne tip protonlar olduğunu gösterir.
- ¹H-¹H kapling (spin-spin splitting veya J-kapling de denilmektedir): Birbirine yakın protonlarla ilgili bilgi verir, protonların sayısı ve geometrisini tanımlar.
- İntegraller: Örnekteki protonların oranları hakkında bilgi verir. Yükseklikleri, sinyalin şiddetiyle orantılıdır. Her kimyasal çevredeki absorblayan çekirdeklerin relatif sayısı pik alanlarından tahmin edilebilir. Bu bilgilerden örneğin kimyasal yapısının çıkarılmasında ve kantitatif analitik çalışmalarda yararlanır.

Yapı Tayininde İzlenen Yol

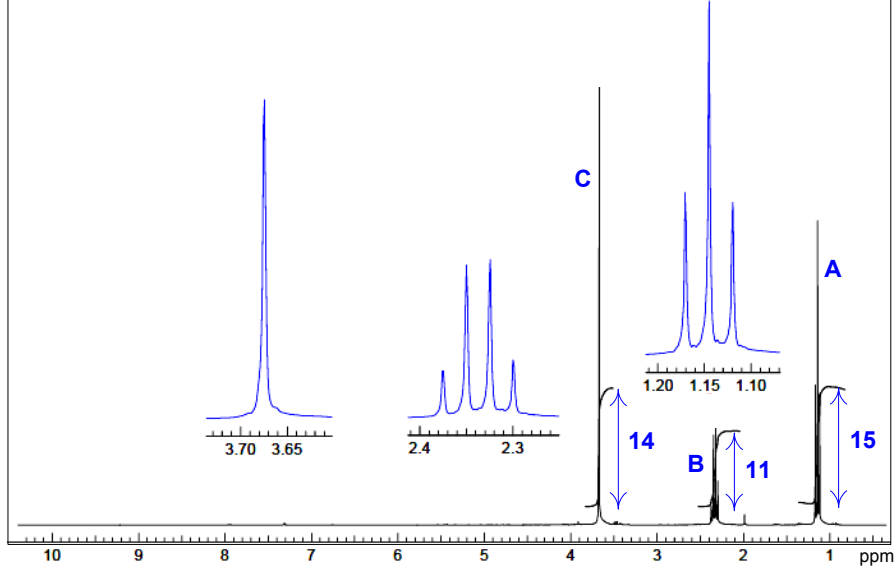
ÖRNEK. 1

Molekül formülü $C_4H_8O_2$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?

(Bu bileşik için IR spektrumunda bir C = O grubu bulunduğu saptanmıştır.)

NMR verileri:

A. triplet	$\delta = 1.1$ ppm	integral değeri = 15
B. kuartet	$\delta = 2.3$ ppm	integral değeri = 11
C. singlet	$\delta = 3.7$ ppm	integral değeri = 14



<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/345-ps-1-nmr-answer.pdf>

1. Farklı proton tiplerinin sayıları saptanır

- NMR sinyallerinin sayısı farklı proton tiplerinin sayısına eşittir.
- Spektrumda üç NMR sinyali vardır: (A), (B), (C); bu durumda molekül üç tip proton içerir: H_a , H_b , H_c

2. İntegral değerlerinden Her sinyali veren H atomlarının sayısı bulunur.

- İntegral değerlerinin toplamı: $14 + 11 + 15 = 40$ birim
- $C_4H_8O_2$ molekülündeki protonların sayısı: 8
- Her proton için: $40/8 = 5$ birim
- Her integral değeri 5 ile bölünerek sonuç ~yakın tam sayı olarak verilir.

$$\frac{15}{5} = 3 \text{ } H_a \text{ protonu}$$

sinyal (A)

↓
3 ekivalan H genellikle
1 CH_3 grubudur

$$\frac{11}{5} = 2.2 = 2 \text{ } H_b \text{ protonu}$$

sinyal (B)

↓
2 ekivalan H genellikle
1 CH_2 grubudur

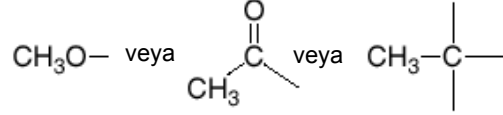
$$\frac{14}{5} = 2.8 = 3 \text{ } H_c \text{ protonu}$$

sinyal (C)

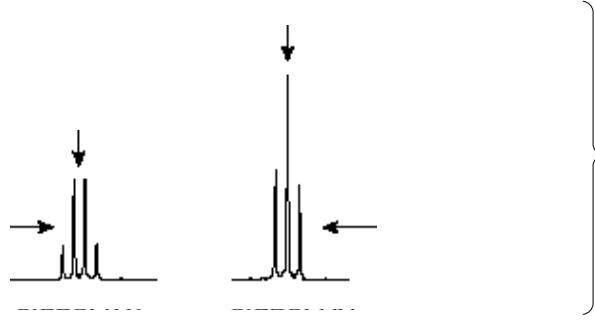
↓
3 ekivalan H genellikle
1 CH_3 grubudur

3. Her bir splitting paterninden hangi C atomunun hangisine bağlı olduğu saptanır.

- (C) sinyali bir singlettir ve bitişiğinde eşdeğer olmayan H atomları bulunmayan CH_3 grubundan dolayıdır; olası yapılar;



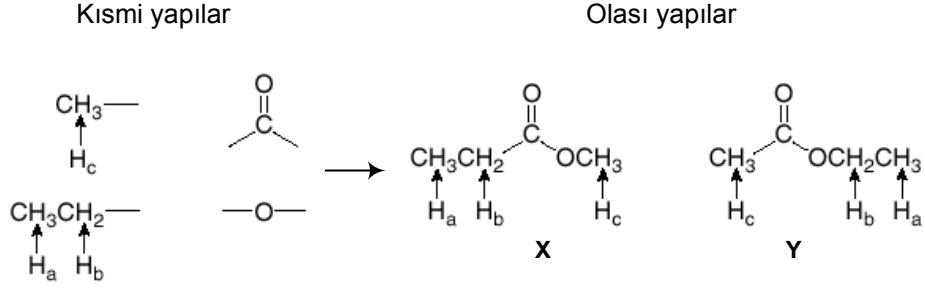
- (A) sinyali bir triplettir; bitişik karbon atomunda iki H (CH_2) olmalıdır.
- (B) sinyali bir kuartettir; bitişik karbon atomunda üç H (CH_3) olmalıdır.
- Bu bilgiler molekülde bir etil grubu olduğunu gösterir. CH_3CH_2-



Özetlenirse, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ molekülü, CH_3- , CH_3CH_2- , ve $\text{C}=\text{O}$ (IR verisi) içermektedir. Bu atomlar bileşiğin kapalı formülüyle kıyaslandığında bir O atomunun daha gerektiği görülür. O atomu ^1H NMR spektrumunda absorpsiyon yapmadığından, varlığı, yakınındaki protonların kimyasal kaymalarından yorumlanarak bulunur. O atomu karbon atomundan daha elektronegatiftir, dolayısıyla yakınındaki protonların korunmalarını kaldırır (deshielding) ve absorpsiyonlarını düşük alana kaydırır.

4. Yapının tamamlanabilmesi için kimyasal kayma ilişki çizelgeleri kullanılır.

- Elde edilen kısmi yapılar, spektrumda verilen splitting verileri ve kimyasal kayma değerleriyle aynı sırada olacak şekilde yerleştirilir.
- Bu örnekte, sadece splitting verileri dikkate alındığında iki izomerik yapının (X ve Y) olabileceği görülür.



Kimyasal kayma değerleri olası iki izomeri birbirinden ayırır. Elektronegatif O atomu bitişik H'lerin deshield olmasına neden olacağından bunların 3 ve 4 ppm arasında bir yere kaymasına yol açar. Eğer doğru yapı X ise, CH₃ grubunun sebep olduğu singlet (H_c) düşük alanda çıkar. Doğru yapının Y olması durumunda CH₂ grubundan dolayı olan kuartet (H_b) düşük alanda yer alır.

C₄H₈O₂ molekülünün spektrumunda 3.7 ppm'de bir kuartet değil, singlet vardır; doğru yapı X ile gösterilen metil propiyonat bileşiğidir.

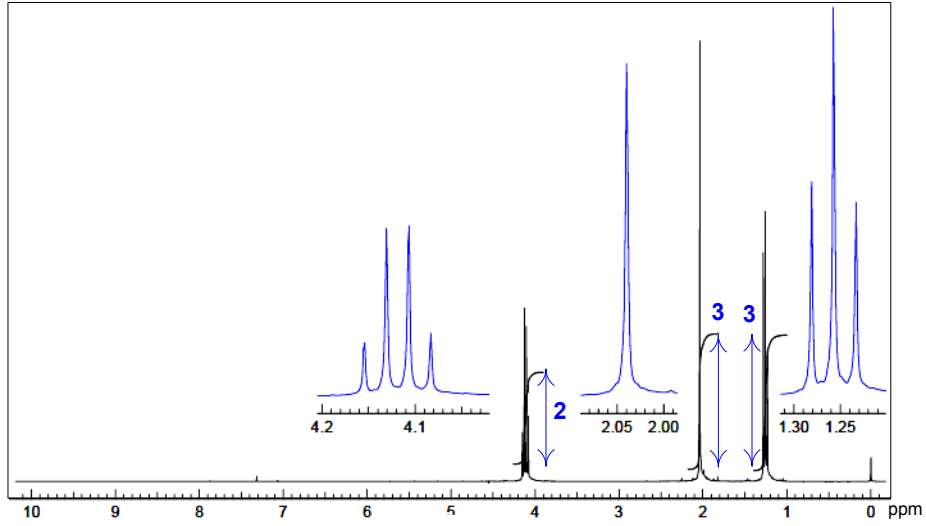
C₄H₈O₂ formülü, bir etil grubu ve bir metil grubu içeren iki ayrı esteri tanımlar; metil propiyonat (X bileşiği) ve etil asetat (Y) NMR verileri kıyaslandığında, triplet pik gruplarının birbirlerine yakın değerlerde olmasına karşın, kuartet ve singlet pik grupları farklı alanlarda bulunur.

C ₄ H ₈ O ₂ Metil propiyonat			C ₄ H ₈ O ₂ Etil asetat		
Triplet	δ = 1.1 ppm	3 H	Triplet	δ = 1.3 ppm	3 H
Kuartet	δ = 2.3 ppm	2 H	Singlet	δ = 2.1 ppm	3 H
Singlet	δ = 3.7 ppm	3 H	Kuartet	δ = 4.1 ppm	2 H

Aşağıdaki 2, 3, 4 örneklerinde, aynı C₄H₈O₂ kapalı formülle gösterilen bazı bileşiklerin NMR spektrumları ve yapı analizleri verilmiştir.

ÖRNEK. 2

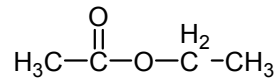
Molekül formülü $C_4H_8O_2$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/345-ps-1-nmr-answer.pdf>

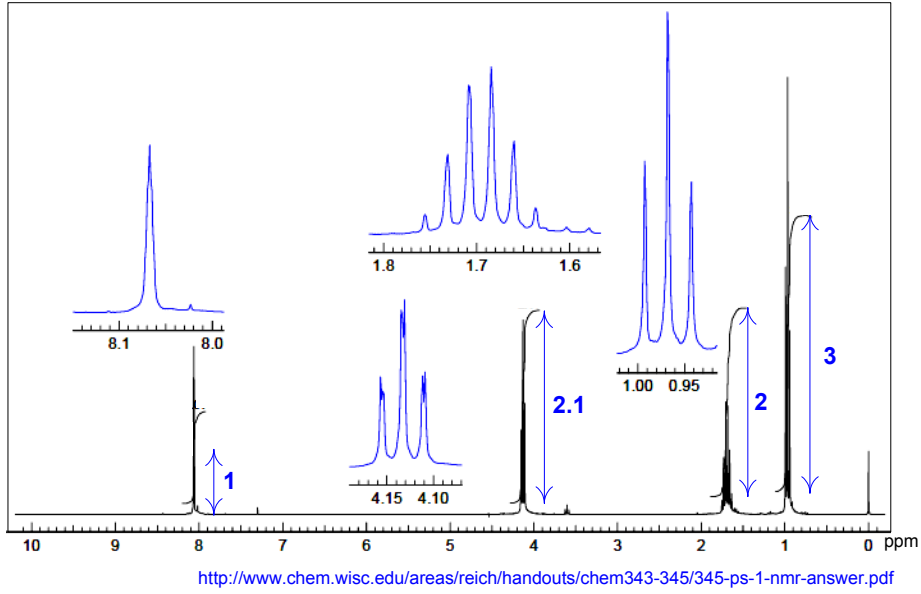
	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
kuartet	4.2-4	2	2H	CH ₂	O-CH ₂ -CH ₃
singlet	2	3	3H	CH ₃	OC-CH ₃
triplet	1.3-1	3	3H	CH ₃	-CH ₂ -CH ₃

Sonuç: $C_4H_8O_2$
 $CH_3(CO)OCH_2CH_3$
 etil asetat



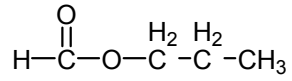
ÖRNEK. 3

Molekül formülü $C_4H_8O_2$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



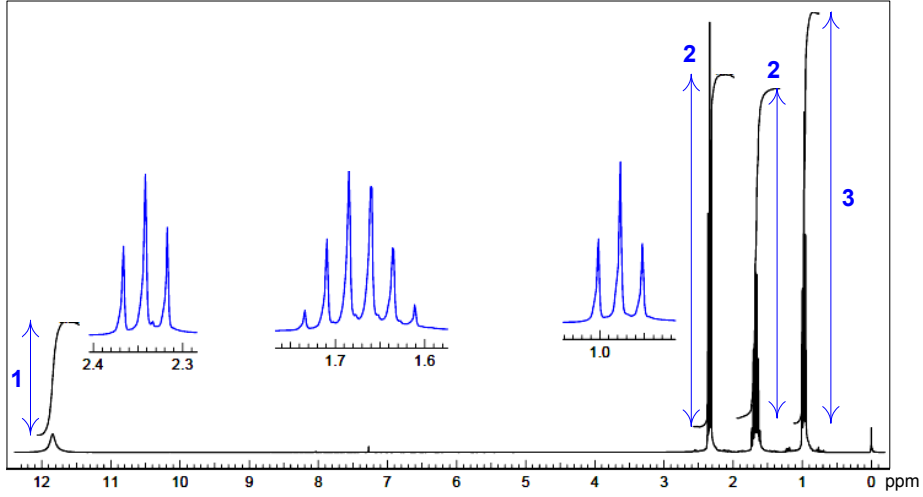
	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
singlet	8-8.1	1	1H	CH	O = CH-
triplet	4.2-4.1	2	2H	CH ₂	O-CH ₂ -CH ₂
seksitet	1.8-1.6	2	2H	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
triplet	1-0.9	3	3H	CH ₃	-CH ₂ -CH ₃

Sonuç: $C_4H_8O_2$
 $HCOOCH_2CH_2CH_3$
 propil format



ÖRNEK. 4

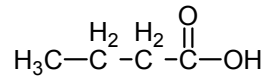
Molekül formülü $C_4H_8O_2$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/345-ps-1-nmr-answer.pdf>

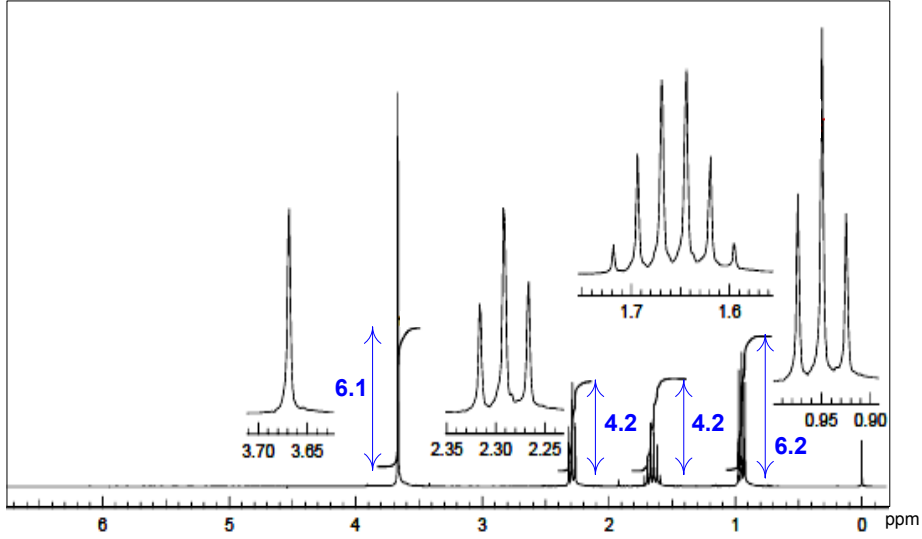
	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
singlet	~11.8	1	1H	OH	-OH
triplet	2.4-2.3	2	2H	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -
seksitet	1.75-1.6	2	2H	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
tiplet	1.3-0.4	3	3H	CH ₃	-CH ₂ -CH ₃

Sonuç: $C_4H_8O_2$
 $CH_3CH_2CH_2COOH$
 bütirik asit



ÖRNEK. 5

Molekül formülü $C_5H_{10}O_2$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/345-ps-1-nmr-answer.pdf>

NMR verileri: 4 takım eşdeğer olmayan protonlar vardır.

singlet $\delta = 3.6$ ppm İntegral değeri = 6.1

triplet $\delta = 2.2$ ppm İntegral değeri = 4.2

seksitet $\delta = 1,7$ ppm İntegral değeri = 4.2

triplet $\delta = 0.9$ ppm İntegral değeri = 6.2

İntegrallerin relatif değerleri ve bunlardan her sinyaldeki protonların sayısı bulunur. ($C_5H_{10}O_2$ formülünde 10 H vardır.)

$$6.1 + 4.2 + 4.2 + 6.2 = 20.7 \text{ birim} \quad 20.7/10 = 2.07 \text{ (integral birimi)/H}$$

$$6.1/2.07 = 2.94 = \sim 3 \quad 3 \text{ H} \quad \text{bir } CH_3 \text{ grubu}$$

$$4.2/2.07 = 2.03 = \sim 2 \quad 2 \text{ H} \quad \text{bir } CH_2 \text{ grubu}$$

$$4.2/2.07 = 2.03 = \sim 2 \quad 2 \text{ H} \quad \text{diğer bir CH}_2 \text{ grubu}$$

$$6.2/2.07 = 2.99 = \sim 3 \quad 3 \text{ H} \quad \text{diğer bir CH}_3 \text{ grubu}$$

Kısmi yapıların saptanması:

3 H singlet (3.6 ppm'de): 1 CH₃ grubunu gösterir; bitişiğinde hidrojen atomu bulunmayan, yani ayrılmış bir metil grubuna ait olmalıdır. İlişki çizelgelerinin incelenmesiyle CH₃OC(=O)- fonksiyonel grubu üzerinde durulur (a).

Diğer protonların 2:2:3 oranındaki dağılımı ve kapalı formül n-propil grubun varlığını gösterir. Bu gözlemlere göre yapı CH₃OC(=O) CH₂CH₂CH₃ olabilir. Son üç pikin konumları ve gruplaşma şekilleri de bu hipotezi doğrular.

2 H triplet (2.2 ppm'de): – CH₂ grubunu gösterir; karboksilata bitişik metilen grubu için karakteristiktir (b).

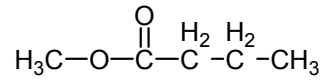
2 H sekstet (1.7 ppm'de): – CH₂ grubunu gösterir; diğer metilen grubuna aittir. Bu pikin (2+1)(3+1) = 16 pike bölünmesi beklenir; ancak cihazın rezolusyonunun yeterli olmaması nedeniyle, sadece 6 pik gözlenmektedir.

3 H triplet (0.9 ppm'de): 1 CH₃ grubunu gösterir; metilene bitişik bir metil grubu için karakteristiktir.

Bu bilgilere göre C₅H₁₀O₂ bileşiği verileri ve yapısal formülü aşağıdaki gibi olmalıdır:

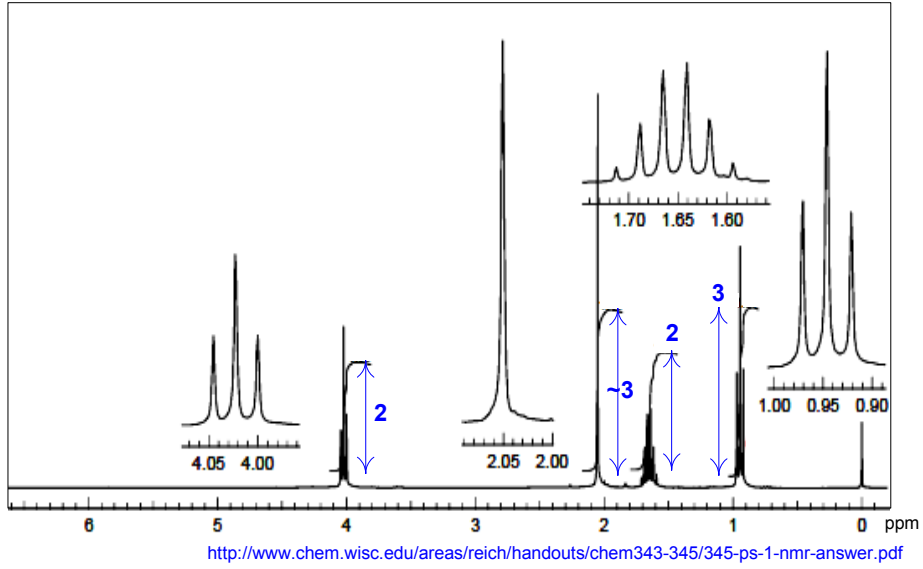
	*δ, ppm	*integral	H sayısı	grup	
singlet	3.6	3	3H	CH ₃	O–CH ₃
triplet	2.2	2	3H	CH ₃	–CH ₂ –CH ₂ –
sekstet	1.7	2	2H	CH ₂	–CH ₂ –CH ₂ –CH ₃
tiplet	0.9	3	3H	CH ₃	–CH ₂ –CH ₃

Sonuç: C₅H₁₀O₂
 CH₃OCOCH₂CH₂CH₃
 metil bütirat



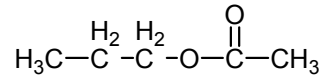
ÖRNEK. 6

Molekül formülü $C_5H_{10}O_2$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



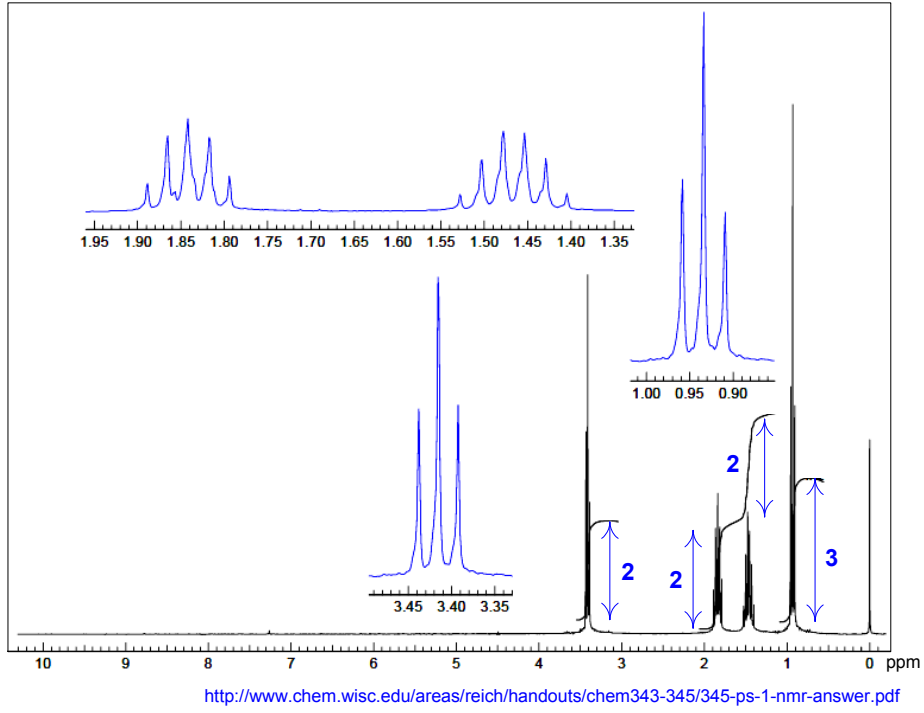
	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
triplet	4	2	2H	CH ₂	O-CH ₂ -CH ₂ -
singlet	2	3	3H	CH ₃	-CH ₃
sektet	1.7-1.6	2	2H	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
tiplet	1-0.9	3	3H	CH ₃	-CH ₂ -CH ₃

Sonuç: $C_5H_{10}O_2$
 $CH_3CH_2CH_2OCOCH_3$
 propil asetat

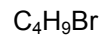


ÖRNEK. 7

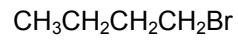
Molekül formülü **C₄H₉Br** olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



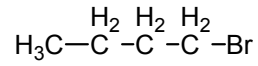
	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
triplet	3.45-3.35	2	2H	CH ₂	X-CH ₂ -CH ₂ -
pentet	1.90-1.78	2	2H	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
sextet	1.55-1.38	2	2H	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
tiplet	1.0-0.88	3	3H	CH ₃	-CH ₂ -CH ₃



Sonuç:

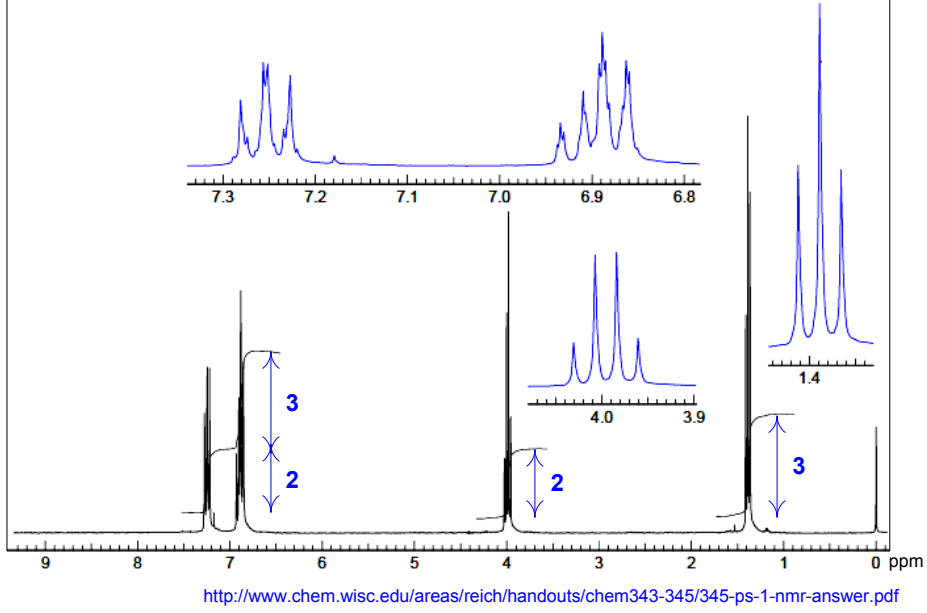


1-bromobütan



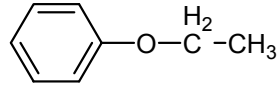
ÖRNEK. 8

Molekül formülü $C_8H_{10}O$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



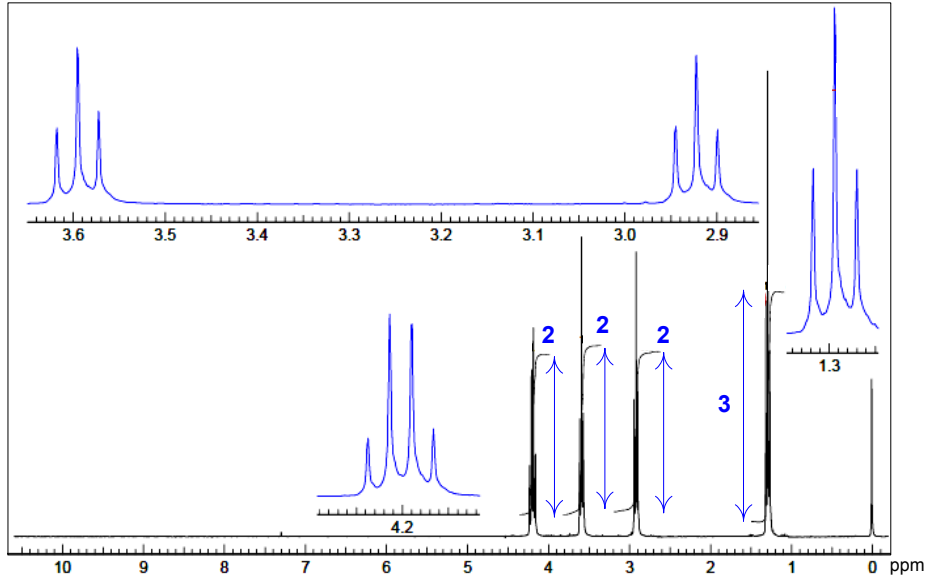
	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
aromatik grup	7.3-6.8	5	5H	C_6H_5	C_6H_5-R
kuartet	4.05-3.93	2	2H	CH_2	$O-CH_2-CH_3$
tiplet	1.43-1.35	3	3H	CH_3	$-CH_2-CH_3$

Sonuç:
 $C_8H_{10}O$
 $C_6H_5OCH_2CH_3$
 1-etoksibenzen



ÖRNEK. 9

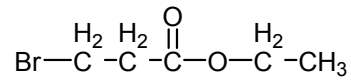
Molekül formülü $C_5H_9BrO_2$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/345-ps-1-nmr-answer.pdf>

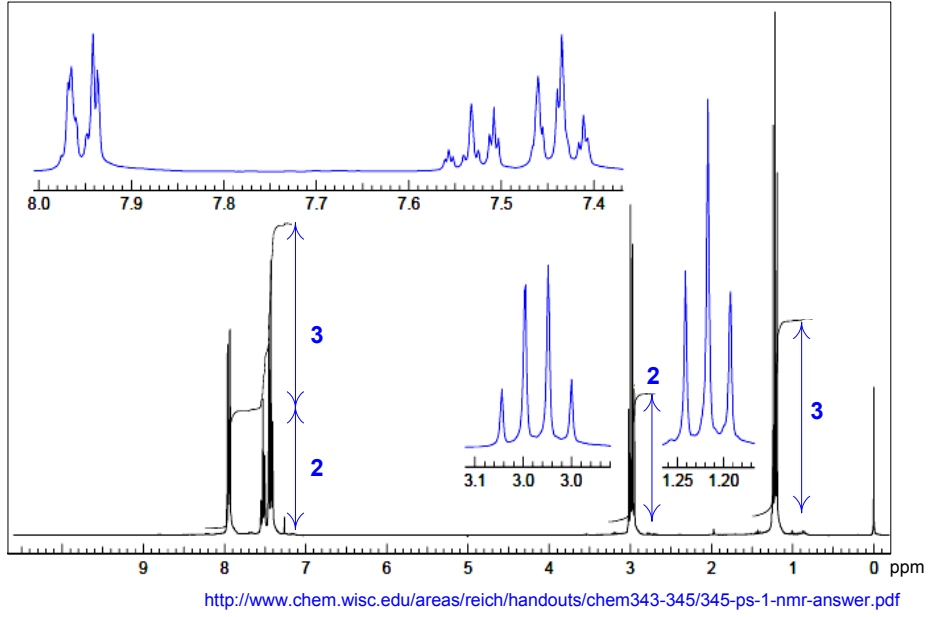
	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
kuartet	4.2	2	2H	CH_2	$O-CH_2-CH_3$
tiplet	3.65-3.55	2	2H	CH_2	$X-CH_2-CH_2$
tiplet	2.95-2.85	2	2H	CH_2	$C-CH_2-CH_2-$
tiplet	1.3	3	3H	CH_3	CH_2-CH_3

Sonuç: $C_5H_9BrO_2$
 $BrCH_2CH_2COOCH_2CH_3$
 Etil-3-bromopropanoat



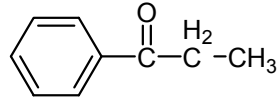
ÖRNEK. 10

Molekül formülü $C_9H_{10}O$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



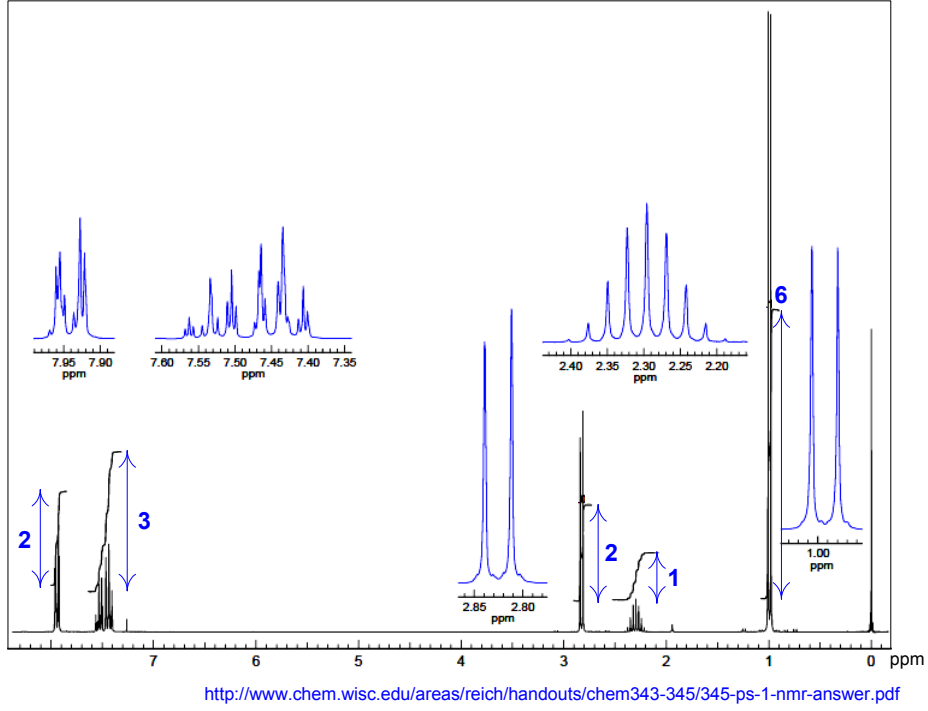
	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
aromatik grup	8.0-7.4	5	5H	C_6H_5	C_6H_5-R
kuartet	3.1-3.0	2	2H	CH_2	$C-CH_2-CH_3-$
tiplet	1.25-1.18	3	3H	CH_3	CH_2-CH_3

Sonuç:
 $C_9H_{10}O$
 $C_6H_5COCH_2CH_3$
 propiofenon



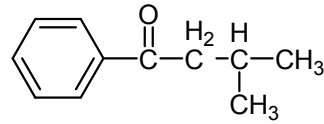
ÖRNEK. 11

Molekül formülü $C_{11}H_{14}O$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



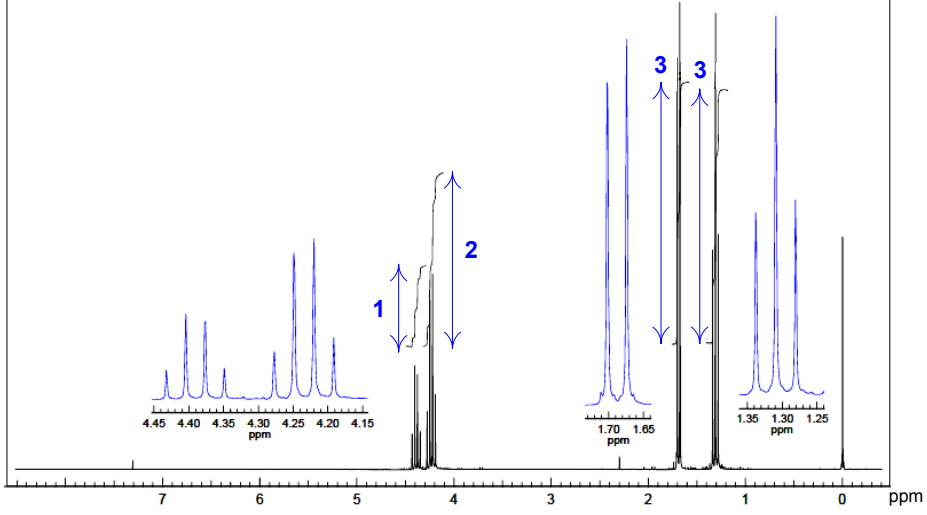
	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
aromatik grup	8.0-7.35	5	5H	C_6H_5	C_6H_5-R
dublet	2.8	2	2H	CH_2	$C-CH_2-CH-$
nonet	2.4-2.2	1	1H	CH	$CH_2-CH(CH_3)_2$
dublet	1.25-1.18	6	6H	$2CH_3$	$CH-(CH_3)_2$

Sonuç:
 $C_{11}H_{14}O$
 $C_6H_5COCH_2CH(CH_3)_2$
 3-metil-1-fenilbütan-1-on



ÖRNEK. 12

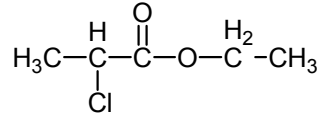
Molekül formülü $C_5H_9ClO_2$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/345-ps-1-nmr-answer.pdf>

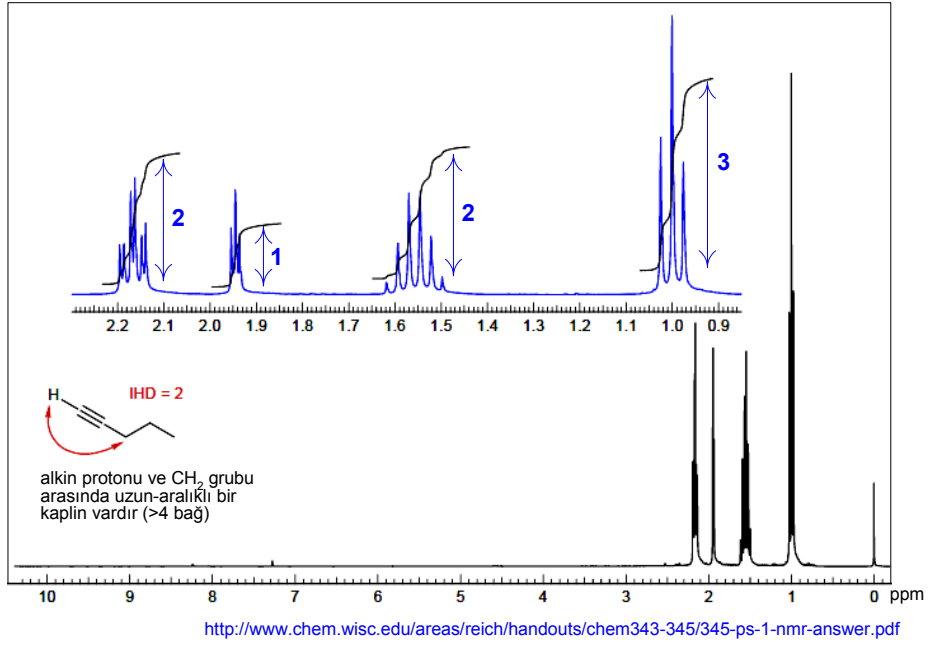
	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
kuartet	4.45-4.35	1	1H	CH ₂	(O, Cl)-CH-CH ₃
kuartet	4.30-4.17	2	2H	CH ₂	(O, Cl)-CH ₂ -CH ₃
dublet	1.74-1.65	3	3H	CH ₃	-CH-CH ₃
triplet	1.35-1.25	3	3H	CH ₃	-CH ₂ -CH ₃

Sonuç: $C_5H_9ClO_2$
 $CH_3CH(Cl)COOCH_2CH_3$
 etil 2-kloropropanoat



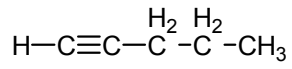
ÖRNEK. 13

Molekül formülü C_5H_8 olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



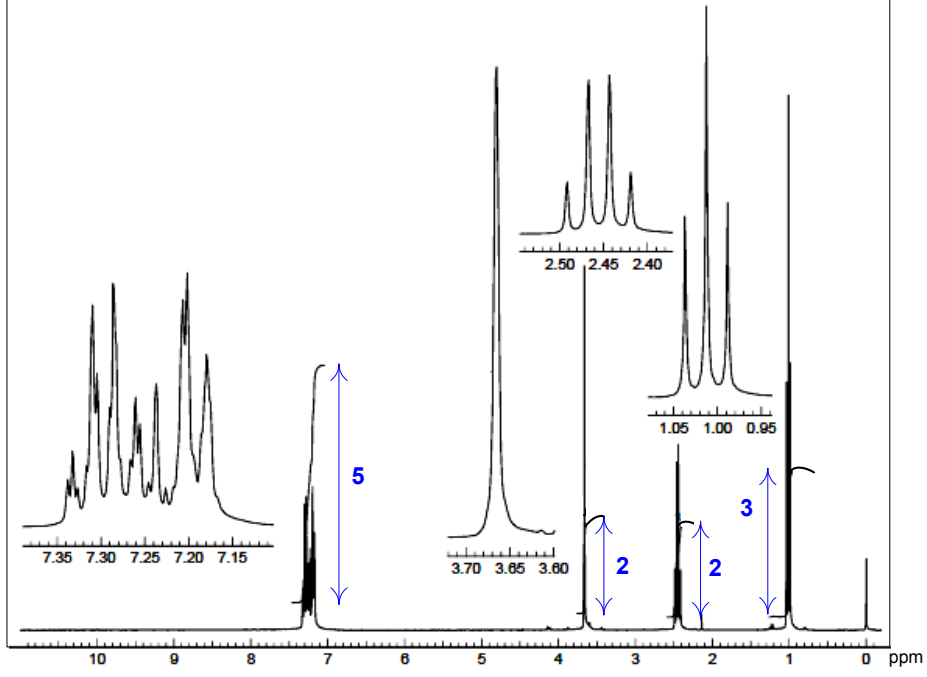
	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
dublet-triplet	2.1-2.2	2	2H	CH_2	(H) – $-CH_2-CH_2-$
triplet	2-1.9	1	1H	H	H – $-CH_2-$
seksitet	1.65-1.45	2	2H	CH_2	$-CH_2-CH_2-CH_3$
triplet	1.05-0.95	3	3H	CH_3	$-CH_2-CH_3$

Sonuç: C_5H_8
 $HCCCH_2CH_2CH_3$
 1-pentin



ÖRNEK. 14

Molekül formülü $C_{10}H_{12}O$ olan bir bileşiğin yapısal formülü nedir?



	* δ , ppm	*integral	H sayısı	grup	
aromatik grup	7.15-7.35	5	5H	C_6H_5	C_6H_5-R
singlet	3.7-3.6	2	2H	CH_2	$-CH_2-$
kuartet	2.5-2.4	2	2H	CH_2	$-CH_2-CH_3$
triplet	1.05-0.95	3	3H	CH_3	$-CH_2-CH_3$

Sonuç: $C_{10}H_{12}O$
 $C_6H_5CH_2COCH_2CH_3$
 1-fenilbütan-2-on

