

KARBON-¹³C NMR

Ref. e_makaleleri, Enstrümantal Analiz,
IR ve ¹H NMR ile Yapı Tayini,
¹H NMR ile Yapı Tayini

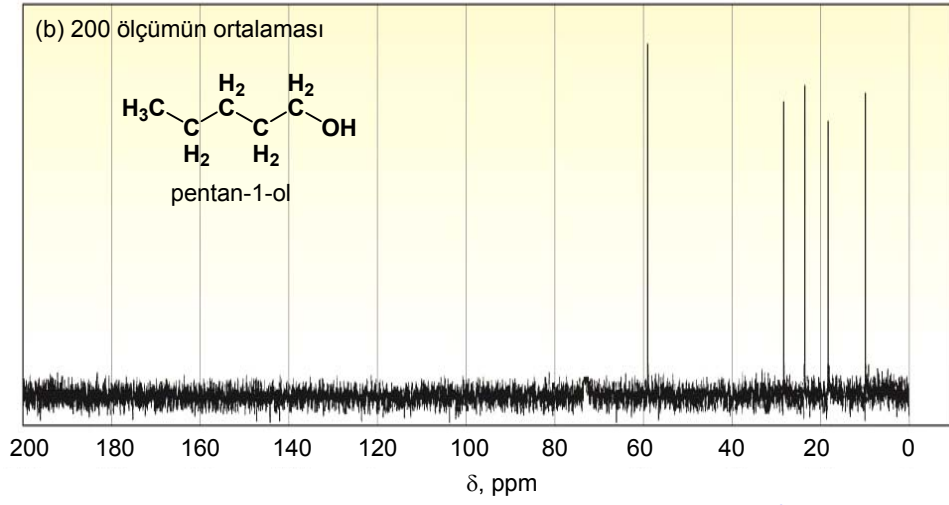
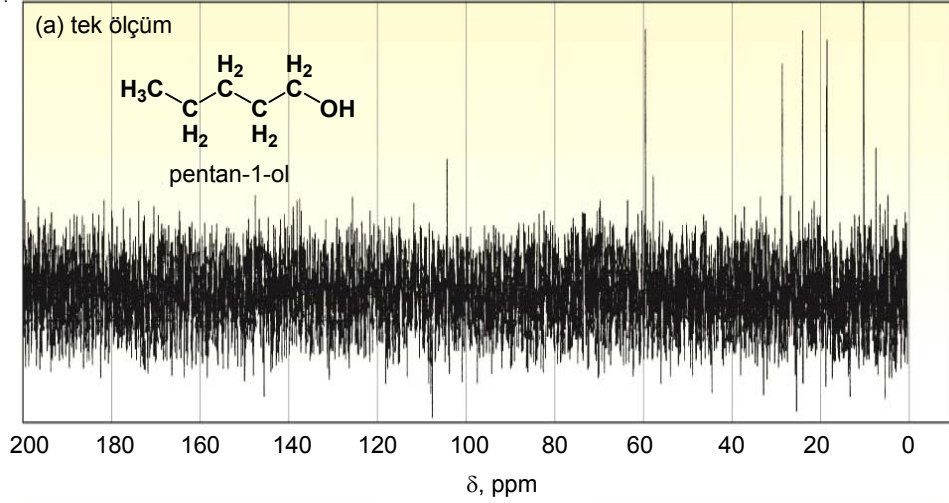
Konvensiyonal NMR spektroskopisi çok hassas değildir. Bunlarla mikrogram seviyelerinde madde ile iyi bir proton spektra alınması zordur, zaman alır, ve bazan da olanaksızdır. Bu durum C-13 NMR spektroskopinin de gelişmesini engellemiştir. C-13 doğal izomeri çok azdır ve magnetogrik oranı protona göre oldukça düşüktür; verdiği bir NMR sinyali protonun sinyalinden 6000 kat daha düşüktür. Bu durumda, çok az C-13 içeren örneklerin iyi birer spektrumunun alınabilmesi için sinyallerin 24 saat veya daha uzun süre kaydedilmesi ve ortalamasının alınması gerekir.

Örneğin, pentan-1-ol bileşiği için, tek bir ölçüm (a) ve 200 ölçümün ortalaması (b) alınarak çizilmiş ¹³C NMR spektrumları aşağıdaki şekilde verilmiştir. Şekil(a)'da görüldüğü gibi, tek ölçüm halinde sinyal/gürültü oranı çok düşük, yani gürültü bantları çok baskındır. Sinyal ortalama yöntemine göre alınan (b) spektrumu temiz ve anlaşılabilir yapıdadır.

Pulsu, fourier transform NMR spektrometrelerin geliştirilmesiyle 1970'den sonra NMR ölçümlerinin hassasiyetleri artırıldı; böylece bu yöntemin, mikrogram seviyelerde doğal karbon-13 ve proton içeren kimyasal veya biyolojik maddelere rutin uygulama alanları genişledi. Yüksek hassasiyetin esası Fourier transform infrared spektroskopide olduğu gibidir. Her ikisinde de, bir spektrumunun rezolusyon elementlerinin tamamı çok kısa bir süre içinde ölçülür; sonuçta, frekans-bölgeli bir spektrum yerine zaman-bölgeli bir spektrum alınır. Zaman-bölgeli bir spektrum birkaç saniye veya daha kısa bir süre içinde tamamlanır; böylece, spektrayı yüzlerce veya binlerce kez tekrarlayarak ortalama değerlerin bulunması ve sinyal/gürültü oranından kaynaklanan hatanın çok aza indirilmesi mümkün olur. Zaman-bölgeli spektrum sonra, bir dijital kumputer ile Fourier dönüşümü yapılarak frekans- bölgeli spektruma çevrilir.

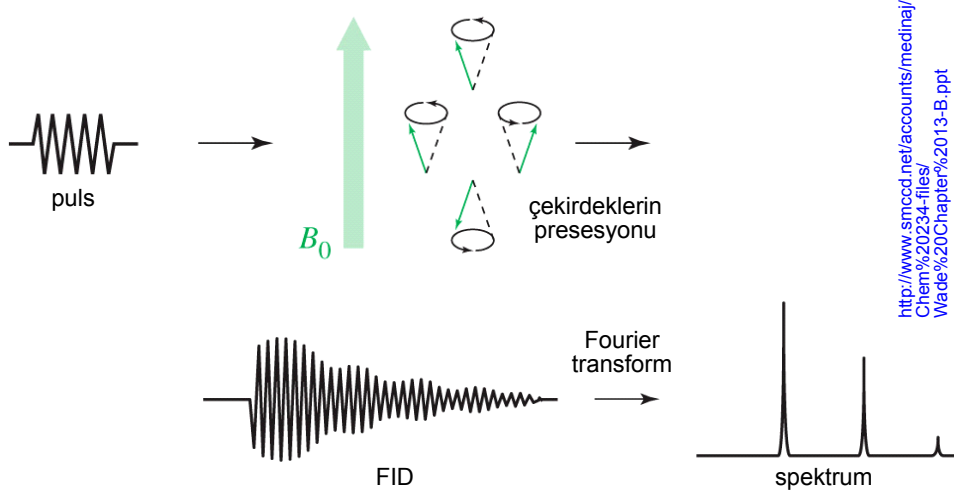
ÖRNEK

Pentan-1-ol'ün geleneksel NMR yöntemiyle (a) ve FT NMR sinyal ortalama tekniğiyle (b) alınmış spektrumları



Puls'lu NMR Spektrumlar

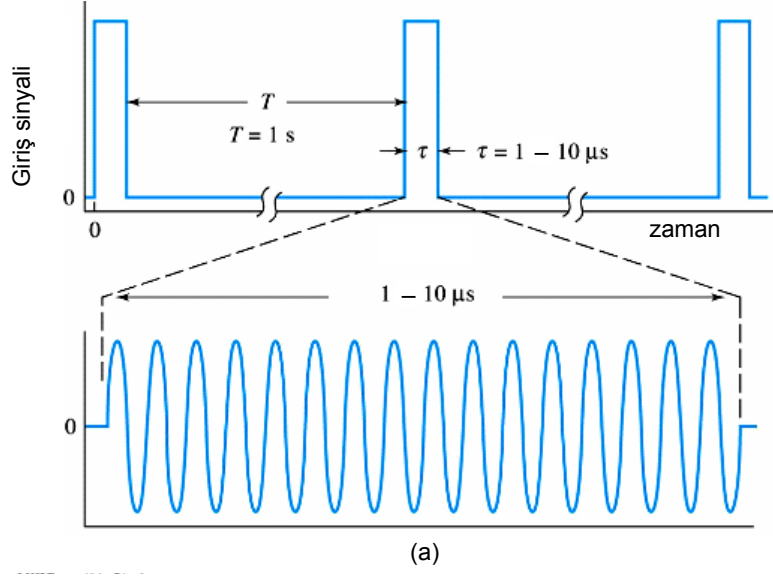
Fourier dönüşümlü veya pulslu NMR çalışmalarda örnek, kısa süreli, yüksek pulslu radyo-frekanslı ışınla periyodik olarak ışınlandırılır. Çekirdekler enerjiyi absorblar ve presesyon başlar, kompleks bir sinyal meydana gelir. Oluşan FID, "serbest indüksiyon parçalanma sinyal"i zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Tipik olarak 1-10 μ s'lik pulslar kullanılır ve pulslar arasındaki gözlem süresi \sim 1 s'dir. FID, spektruma dönüştürülür.



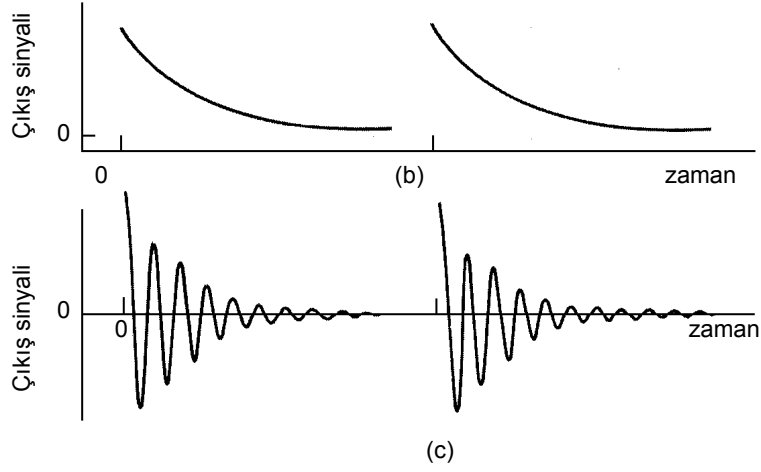
Zaman-Bölgeli Parçalanma Spektrumları

Periyodik pulslar IR Fourier dönüşümlü spektroskopideki interferometre ile aynı fonksiyondadır; pulslar arasındaki periyotlar içinde bir zaman-bölgeli spektrum verirler (Şekil b ve c). Bunlar serbest indüksiyon parçalanma sinyalleridir ve çekirdeklerin, ışın pulsu ile yaratılan uyarılmış halden kendi temel hallerine geri dönüşleri sırasında çıkarılırlar. Emitlenen ışının frekansları, geleneksel bir NMR spektrumunda çıkan absorpsiyon frekansları ile aynıdır.

Şekil (b) tek bir çekirdek tipinin bulunduğu ve uyarma frekansının bu çekirdeğin rezonans frekansının tam aynisi olduğu haldeki parçalanma sinyalini gösterir. Şekil (c) ise birden fazla tipteki çekirdeğin uyarıldığı zamanki parçalanma sinyalinin grafiğidir. Bunda, farklı frekanslardaki ışınlar arasında etkileşim olduğundan, daha karmaşık bir zaman-bölgeli algılama görülür.

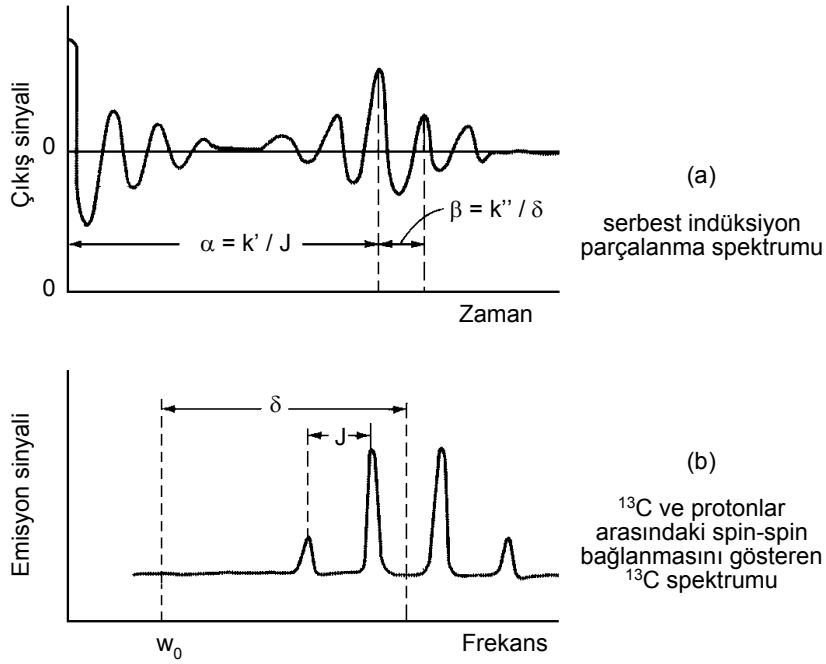


Şekil (a): Pulsu NMR için giriş sinyali-zaman ilişkisi



Şekil (b): Tek bir tip çekirdeğin bulunduğu haldeki serbest indüksiyon parçalanma sinyali, (c) birkaç tip çekirdeğin bulunduğu haldeki serbest indüksiyon parçalanma sinyali

Serbest indüksiyon parçalanma sinyali eğrileri mantıklı her frekans bileşimi için tek ve özel bir görünümde dir. Bir Michelson interferometre ile elde edilen infrared zaman-bölgeli bir spektrumun, geleneksel infrared bir spektrumdaki gerekli tüm bilgileri içermesi gibi, serbest-indüksiyon parçalanma spektrumu da normal bir frekans-bölgeli NMR spektrumu için gerekli bilgileri içerir. Zaman-bölgeli veriler hızlı bir fourier dönüşümü programlı dijital bir bilgisayar ile frekans-bölgeli verilere çevrilebilir. İki tip spektra arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. C-13'ün frekans-bölgeli spektrumundaki dört pik karbon çekirdeği ile üç proton arasındaki birleşmeden dolayıdır. Şekil (a)'da kimyasal kayma δ , ve kapling sabiti J bilgilerini içeren zaman-bölgeli spektrumun kısımları gösterilmiştir.



Şekil: $\text{H}_3^{13}\text{C Cl}$ (klorometan) spektrarı; (a) zaman bölgeli parçalanma spektrumu, (b) frekans bölgeli emisyon sinyali

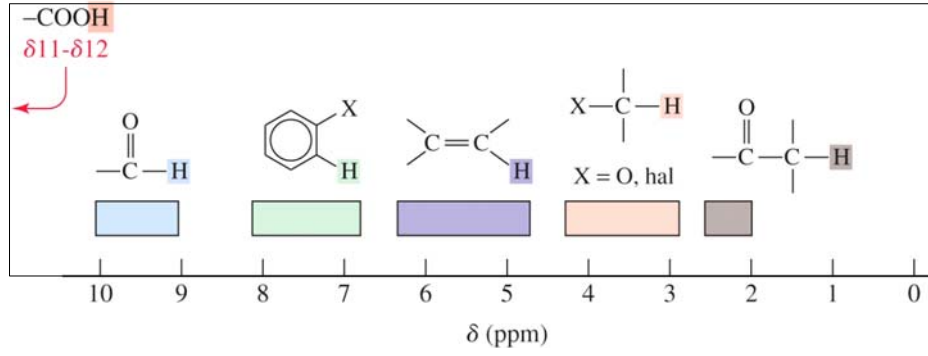
¹³C NMR

Karbon-13 NMR (CMR) spektrumu, proton NMR spektrumla aynı temel prensiplere göre elde edilir; ancak kullanılabilir bir spektrumun alınması CMR için biraz daha zordur ve daha sofistike cihazlara gereksinim vardır. C-13 atomları ve protonlar arasındaki etkileşimi kırmak için çok iyi yöntemler geliştirilmiştir; böylece, spektrumda her C tipi için tek bir hat bulunur. Karbonunda magnetik olarak aktif olan C-13 izotopu %1.1 kadardır, yani çok az C-13 çekirdek vardır; dolayısıyla CMR proton NMR'dan daha az duyarlıdır.

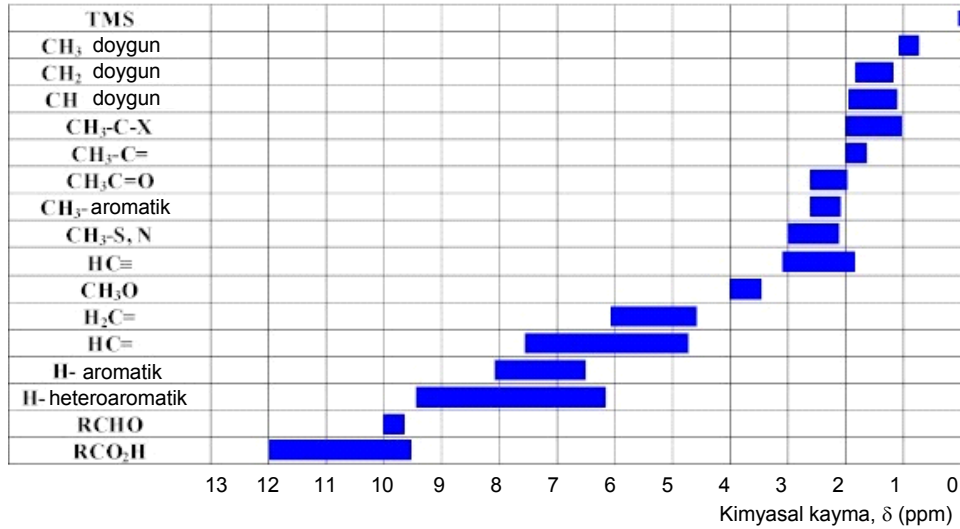
Karbon-13 NMR'ı, organik ve biyokimyasal yapıları açıklamak bakımından proton NMR'ına göre bazı avantajlara sahiptir.

- C-13 NMR'dan molekülün çevresinden çok iskeleti hakkında bilgi alınır.
- C-13 ve C-12 atomları arasında heteronükleer (çok çekirdekli) spin bağlanması olmaz, çünkü C-12'nin spin kuvantum sayısı sıfırdır.
- Sinyallerin sayısı molekülde kaç tane farklı karbon olduğunu, veya eşdeğer karbonlar takımının kaç tane olduğunu gösterir.
- Kimyasal kayma, karbon atomunun hibridizasyonunu (sp³, sp², sp) tanımlar. Kimyasal kayma, bir karbon atomunun bir diğerine göre elektronik konumu hakkında bilgi verir.
- ¹³C izotopu çok az olduğundan, bir ¹³C'ün bir diğerine spin-spin kapling yapabilmesi zordur; bu nedenle spektrumlar C-C pik ayrılması göstermez. ¹³C sinyallerinin ayrılması protonlar tarafından gerçekleştirilir.
- Proton NMR spektrumunda her bir protonun konumu için çoklu pikler oluşmasına karşın, C NMR'da kimyasal olarak eşdeğer konumda olmayan her karbon için sadece bir tek pik görülür.
- C-13'deki kimyasal kaymalar, organik bileşiklerde 200 ppm'e kadar çıkar, (protonda 0-20 ppm); kimyasal kayma aralığının yüksek olması piklerin üst üste düşme olasılığını azaltır. Bu özellik, molekül ağırlığı 200-400 aralığındaki bileşiklerin her karbon rezonans pikinin gözlemlenmesi bakımından önemlidir.

Aşağıda, çeşitli kimyasal ortamlarda, ¹H ve ¹³C-NMR kimyasal kaymaları gösteren bazı çizelgeler verilmiştir. (kaymalar tetrametilsilana göre relatif değerlerdir).

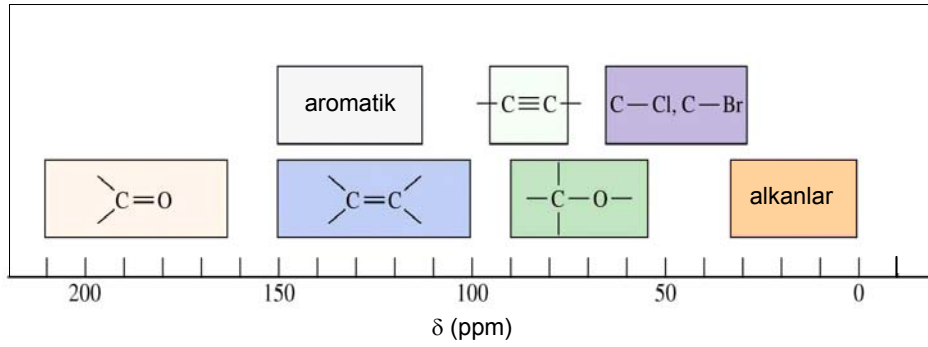
¹H-NMR Kimyasal Kayma Çizelgesi

<http://www.smccd.net/accounts/medinaj/Chem%20234-files/Wade%20Chapter%2013-B.ppt>

¹H-NMR Kimyasal Kayma Çizelgesi

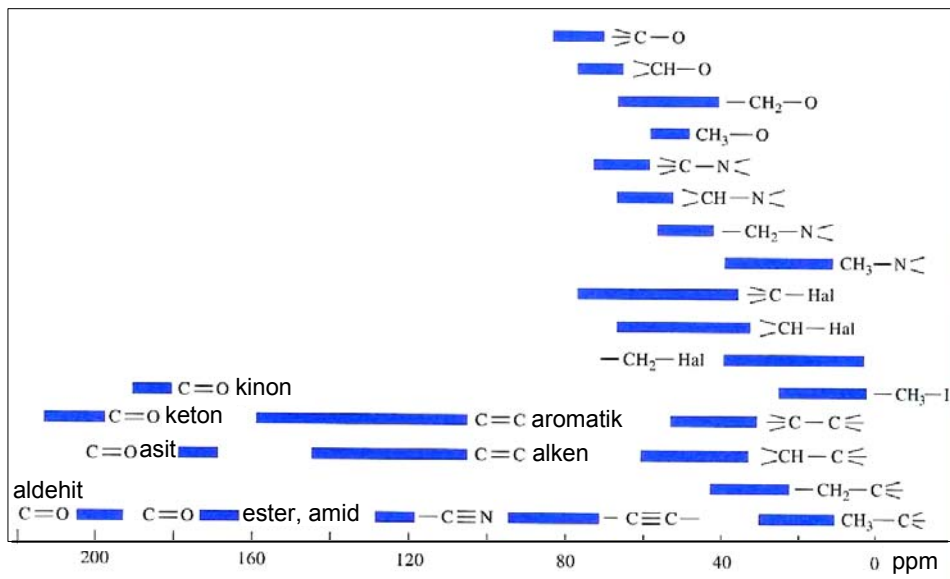
<http://uhavax.hartford.edu/chemistry/pdb/nmr/hshift.jpg>

¹³C-NMR Kimyasal Kayma Çizelgesi



<http://www.smccd.net/accounts/medinaj/Chem%2020234-files/Wade%20Chapter%2013-B.ppt>

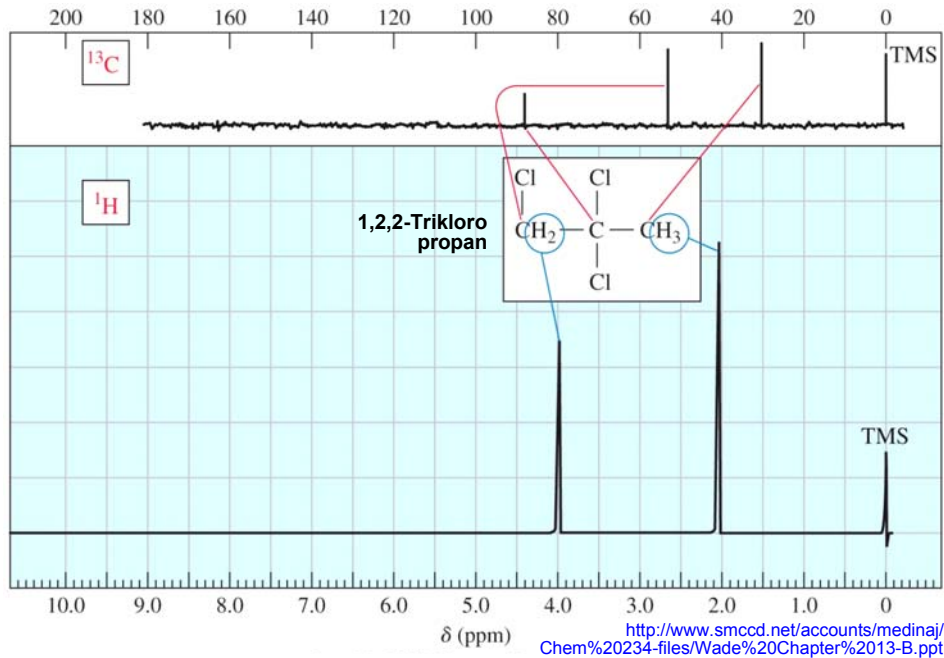
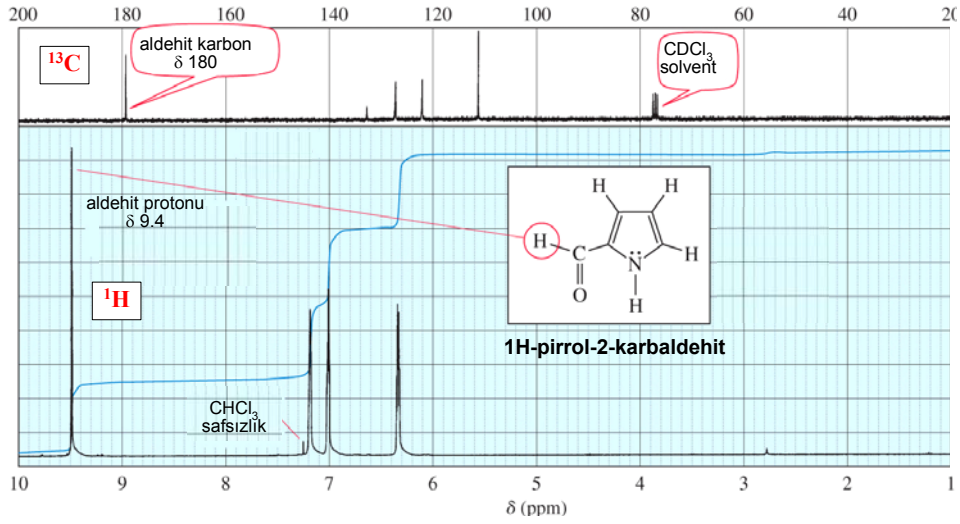
¹³C-NMR Kimyasal Kayma Çizelgesi



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

Birleştirilmiş ^{13}C ve ^1H Spektrumları

Aşağıdaki örneklerde, 1H-pirrol-2-karbaldehit ve 1,2,2-trikloropropanın birleştirilmiş ^{13}C ve ^1H spektrumları verilmiştir.



Pik Bölünmesi(Splitting)

CMR spektrada karbon-karbon pik splitting görülmediği için spektra oldukça basittir. Ayrıca, protonların absorpsiyon pikleri de bulunmaz; çünkü skala dışında kalırlar. Ancak bir karbon atomu üzerinde bulunan veya daha uzaktaki bir karbona bağlı olan protonların neden olduğu karbon sinyalindeki bölünme görülebilir. Bu istenmeyen bölünme, C-13 spininin protondan “dekapling” edilmesiyle uzaklaştırılabilir. Dekapling işlemi, uygulanan ışının frekansına bağlı olarak farklı şekillerde yapılabilir:

- Proton spin dekapling,
- Off-rezonans dekapling
- DEPT

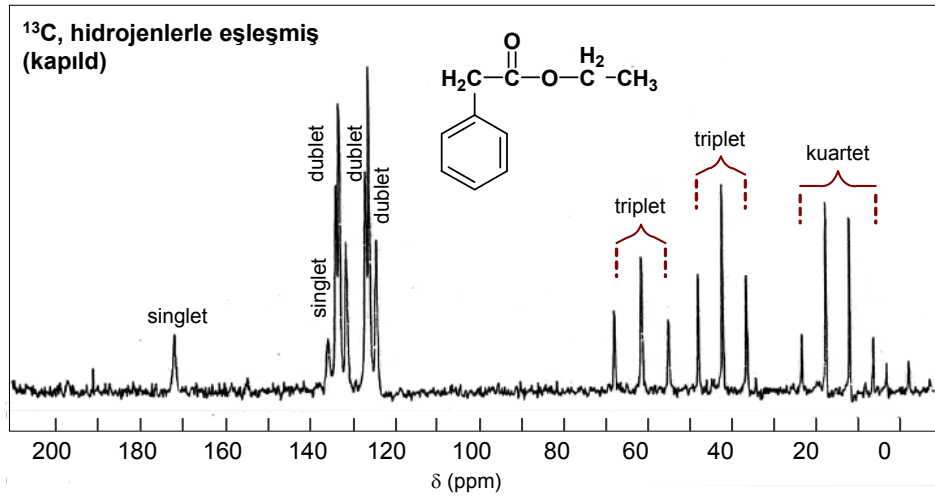
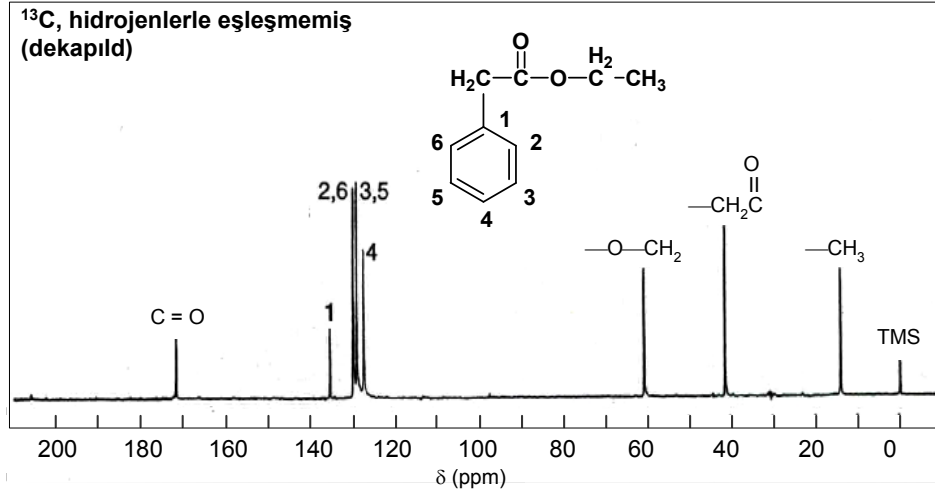
1. Proton Spin Dekapling

Proton-dekapild spektrumda piklerde hiç bölünme görülmez. Tek pikler vardır; bunların her biri, molekülde bulunan bir karbonu veya ekivalan karbonlar grubunu gösterir. Bu tür spektrumlar daha çok yapısal analizlerde kullanılır.

ÖRNEK: 1

Etil fenilasetat

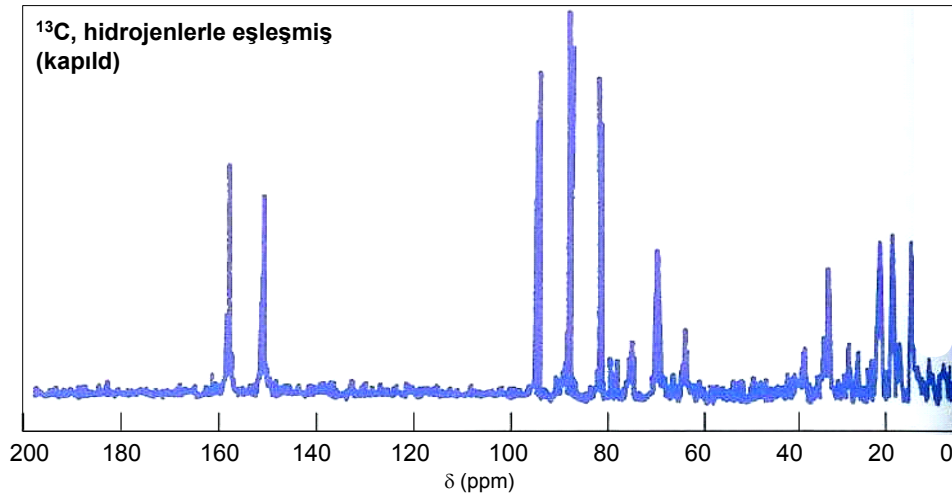
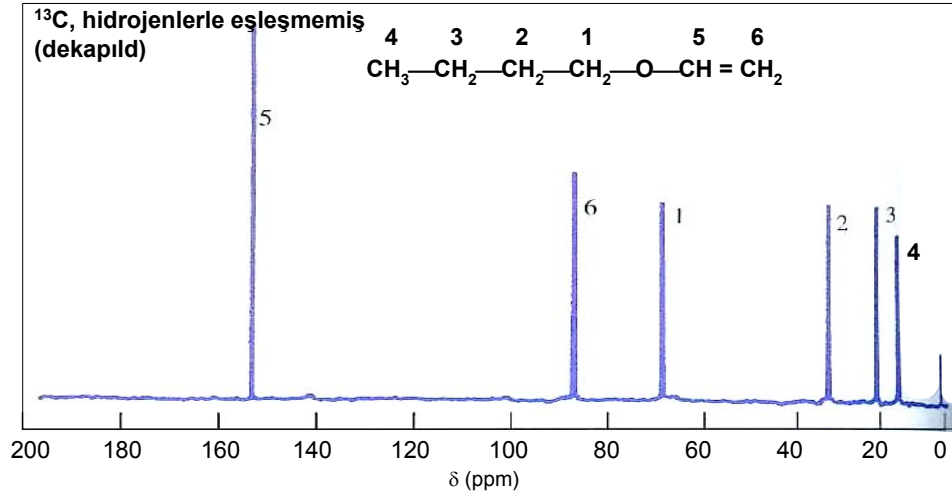
Proton-dekapıld ve proton-kapıld spektrum



ÖRNEK: 2

n-Bütül vinileter

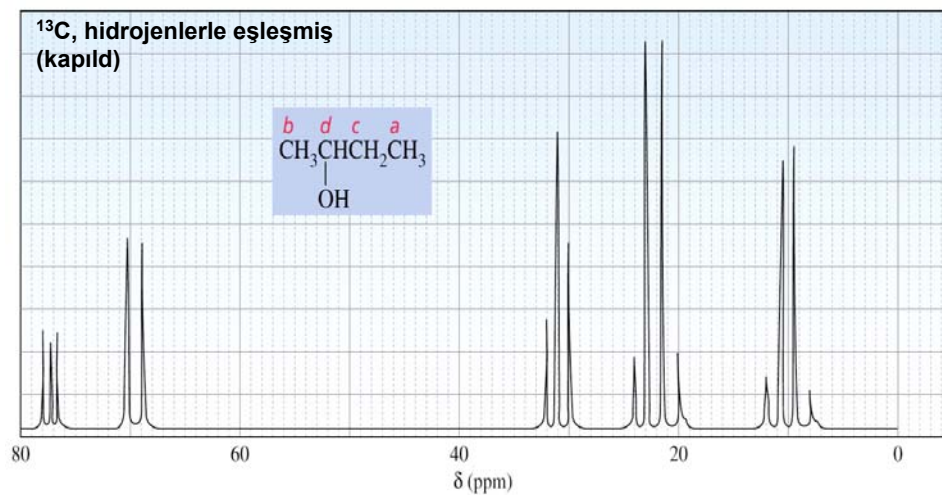
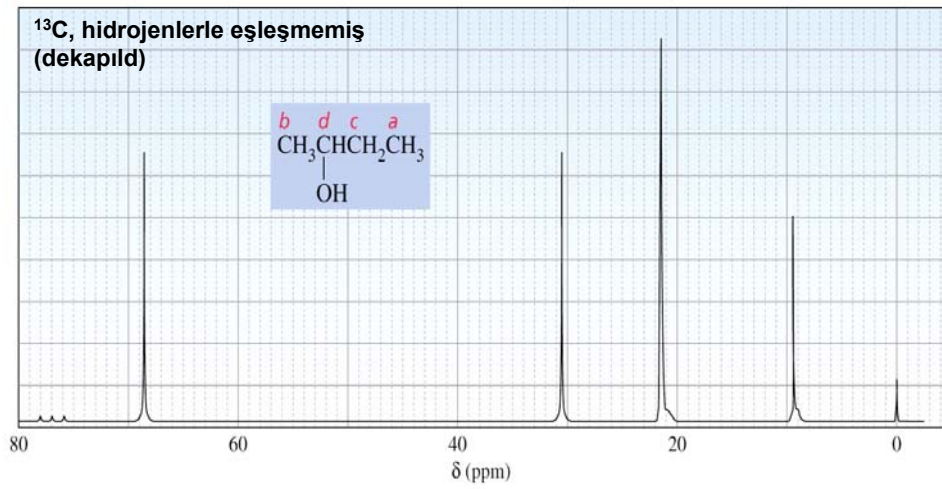
Proton-dekapıld ve proton-kapıld spektrum



ÖRNEK: 3

2-Bütanol

Proton-dekapıld ve proton-kapıld spektrum

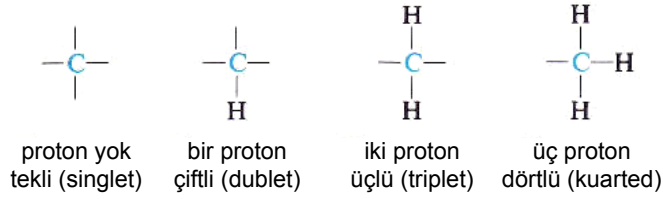


http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/Instructor_Resources/Chapter_14/Ch14_Bruice4E.ppt#1

2. Off-Rezonans Dekapling

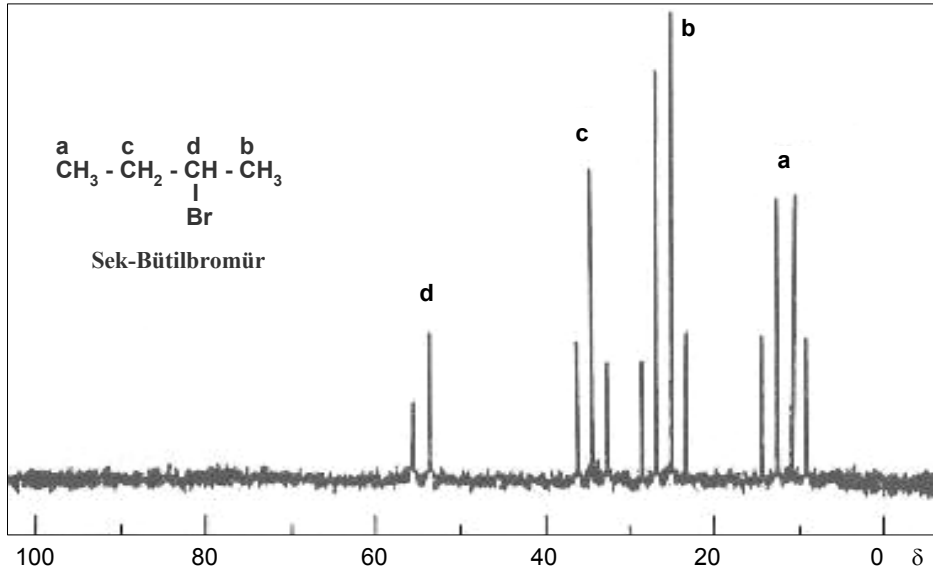
İkinci dekapling (off-rezonans denir) metoduna göre elde edilen bir spektrumda, bir karbon sinyali, eğer o karbona bağlı protonlar varsa, bölünme gösterir. Bu durumda sadece C(13)-H kapling gözlenir; fakat C(13)-C-H ve C(13)-C-C-H kaplingler bulunmaz. Bu tip spektrumlara "proton-kapıld spektrum" denilmektedir. Her karbon pikindeki sinyallerin sayısından, kaç tane proton bağlı olduğu bilinir.

- ^{13}C sinyalleri, sadece kendilerine bağlı protonlar tarafından bölünebilirler
- Bir karbonda n proton varsa, verdiği sinyal bölünmesi n+1 kuralına uyar.



ÖRNEK. 1

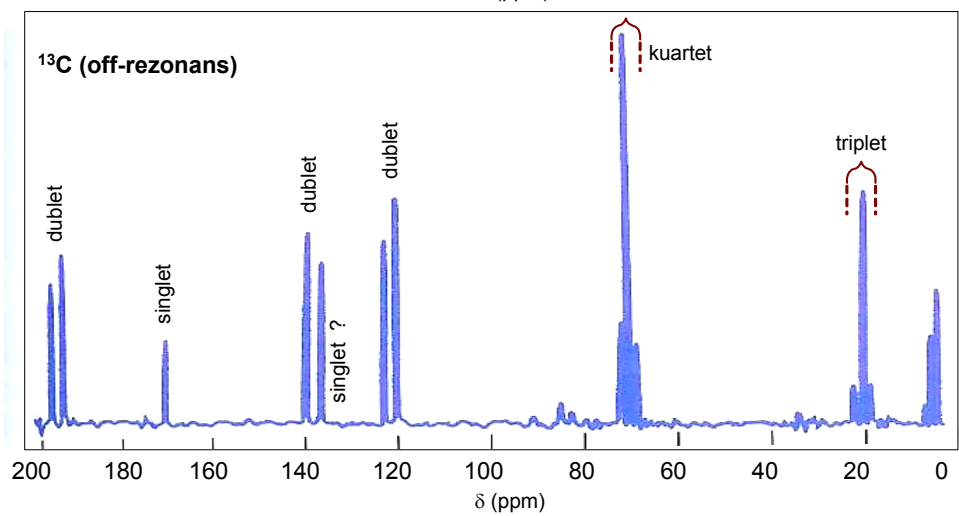
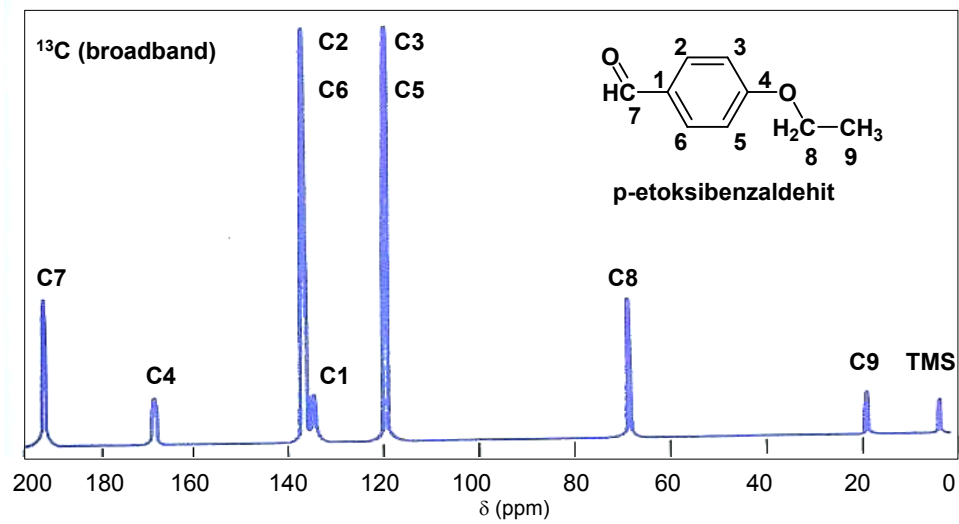
Sek- Bütül bromürün off-rezonans dekapling spektrumu



ÖRNEK. 2

p-Etoksibenzaldehit

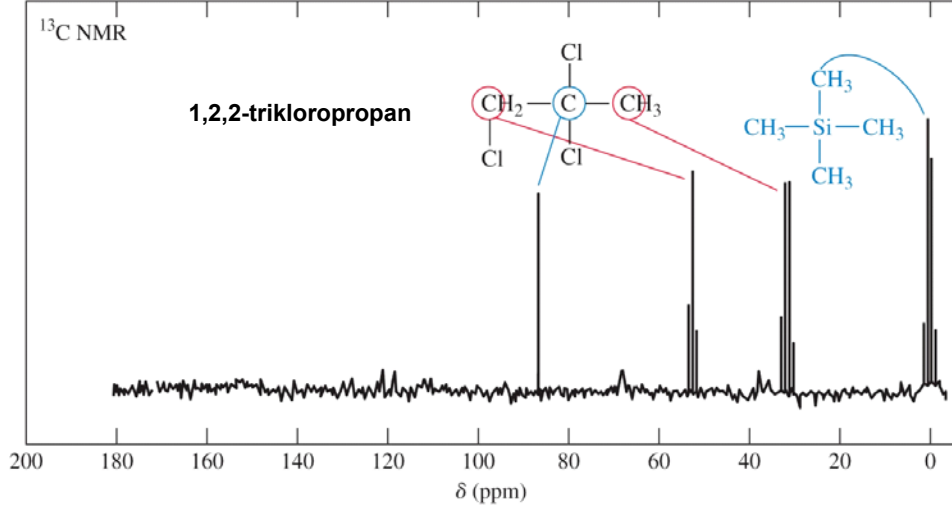
Broadband spektrum ve off-rezonans spektrum



ÖRNEK. 3

1,2,2-trikloropropan

off-rezonans dekapling spektrum



<http://www.smccd.net/accounts/medinaj/Chem%20234-files/Wade%20Chapter%2013-B.ppt>

3. DEPT Metodu

DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

Proton-dekapıld metodunda ¹³C ve buna bağlı hidrojenler arasındaki spin-spin kapling bilgileri kaybolur. Bu bilgiler DEPT yöntemiyle elde edilebilmektedir.

DEPT, CH₃, CH₂, CH, ve kuvaterner karbonların verdiği ¹³C sinyalleri ayırabilen bir enstrümantal tekniktir. Yöntemde, ¹H ve ¹³C aralığını kapsayan bir seri kompleks puls uygulanır; sonuçta, CH₃, CH₂ ve CH sinyalleri değişik fazlar gösterirler:

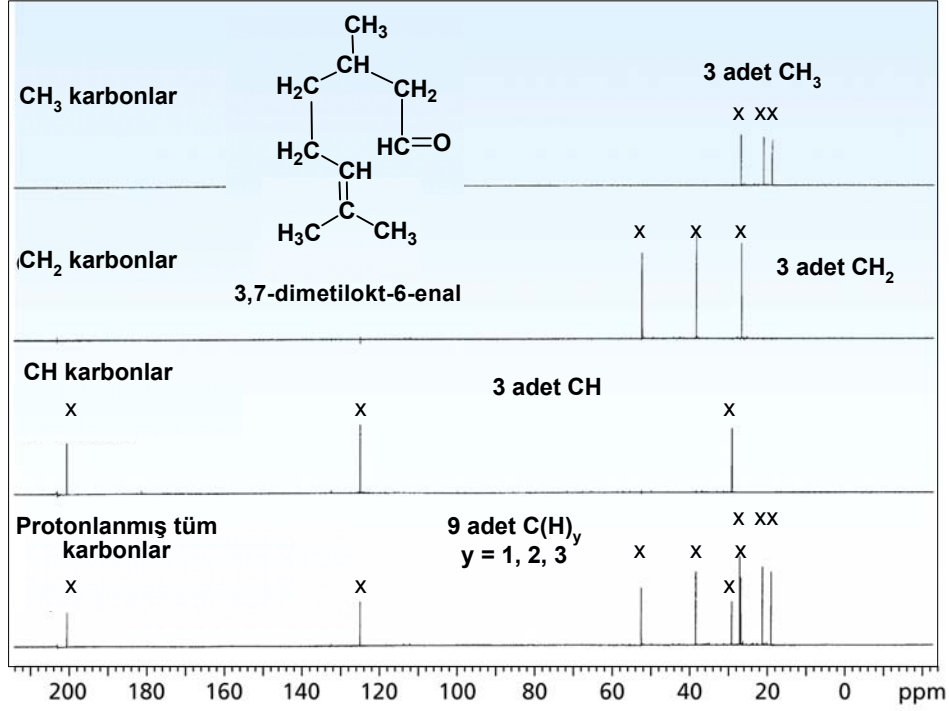
- CH₃ ve CH karbonlar pozitif sinyaller olarak kaydedilir.
- CH₂ karbonlar negatif sinyaller olarak kaydedilir.
- Kuvaterner karbonlar DEPT metotunda sinyal vermezler.

Normal spektrum tüm karbonları gösterir. Aynı örneğe DEPT metodu uygulandığında kuvaterner karbon dışında kalan bir spektrum elde edilir (broad band decoupled). Pulsar değiştirilerek CH₃, CH₂ ve CH ile ilgili bilgiler toplanır.

ÖRNEK

3,7-Dimetilokt-6 enal

DEPT spektrumu



http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/Instructor_Resources/Chapter_14/Ch14_Bruice4E.ppt#1

Kimyasal Kayma (Shifting)

CMR spektrumunda kimyasal kayma, temelde, proton NMR spektrumunda olduğu gibidir. Her karbon çekirdeğinin, diğer eşdeğer olmayan çekirdeklerden farklı, kendi elektronik çevresi vardır. Çekirdek, bu nedenle oluşan farklı magnetik alanı algılar ve uygulanan alan kuvvetinden değişik bir değerde absorpsiyon yapar.

CMR'deki kaymalar bazı yönlerden proton NMR'dan farklıdır. CMR'de kimyasal kaymalar daha büyüktür; skala $\delta = 0-200$ aralığındadır ki bu aralık, proton NMR skalasından 30 kat kadar daha büyüktür.

Hibridizasyon

Kimyasal kaymalardan en büyüğü ve en önemlisi karbonun hibridizasyonundan dolayı meydana gelir. Böyle bir olasılık proton için olası değildir.

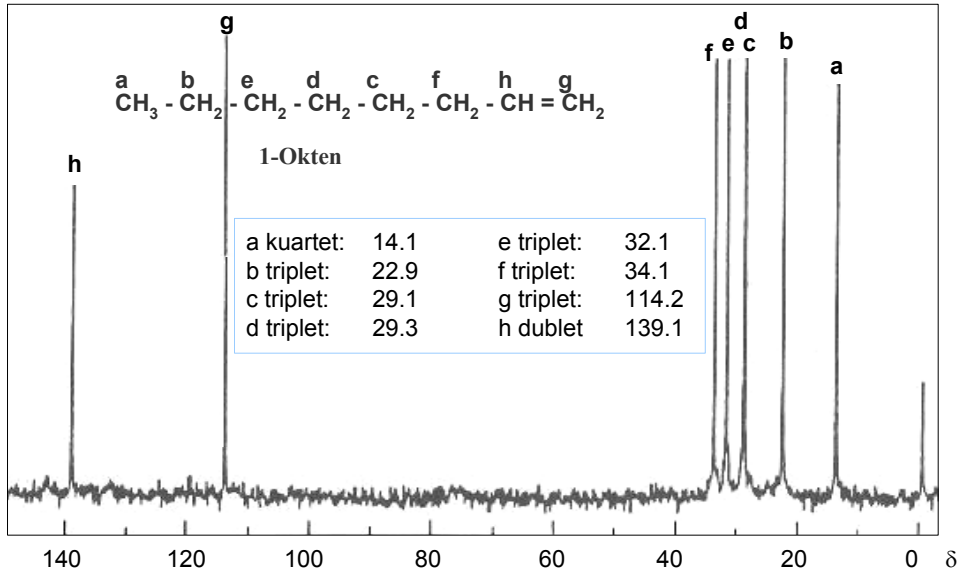
ÖRNEK. 1

1-Okten

Alken karbonlar düşük alanda absorbsiyon yaparlar.

sp³-hibridlenmiş karbonlar $\delta = 14.1-34.0$ aralığında

sp²-hibridlenmiş karbonlar $\delta = 113$ and 140 aralığında

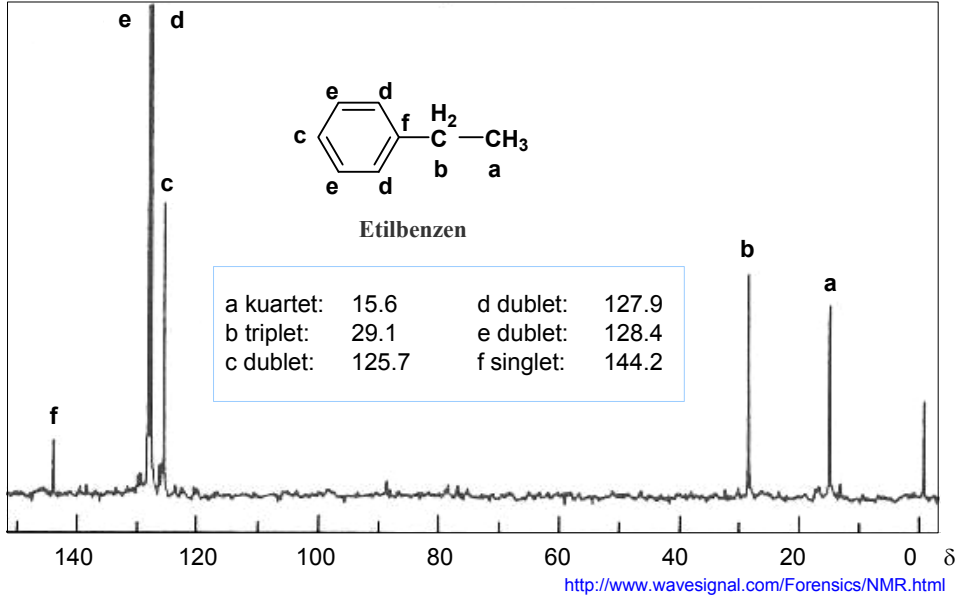


<http://www.wavesignal.com/Forensics/NMR.html>

ÖRNEK. 2

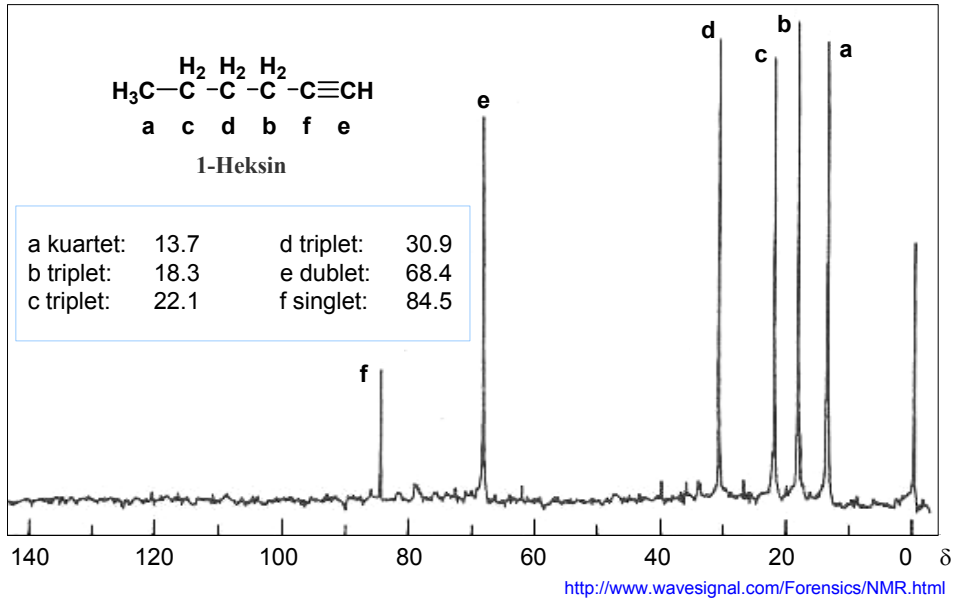
Etilbenzen

Aromatik karbonlar da sp³-hibridizedir ve alken karbonlarda olduğu gibi düşük alanda absorbsiyon yaparlar. Etilbenzen spektrumunda birbirinden uzakta iki pik grubu görülür. Bu gruplardan biri yan-zincir (sp³-hibridize) karbonlarına, diğeri halka (sp²-hibridize) karbonlarına aittir; aralarında 100 ppm kadar aralık bulunur.



ÖRNEK. 3

1-Heksin: Üçlü C bağ (sp-hibrid), sp³-hibrid C'a ait bölgeler arasına düşer.

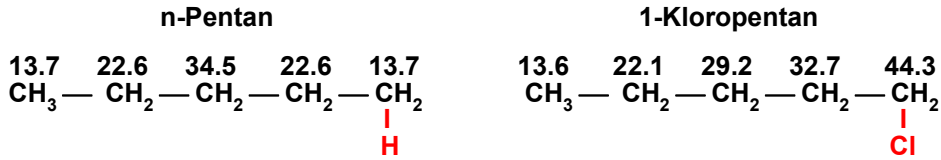


Süstitüentlerin Etkisi

Süstitüentlerin etkisi hibridleşmeye eklenen bir özelliktir. Proton NMR'da olduğu gibi, ne kadar çok konumda, ne kadar çok süstitüent bulunursa çekirdeğin korunması o kadar azalır ve sinyal düşük alanlara kayar; karbon NMR durumunda, değişik paternler nedeniyle bu etki daha da fazla olur. sp^3 -hibridize karbonlar tarafından yapılan absorpsiyonlarda birkaç süstitüentin etkisine bakarak bu paternler hakkında bilgi edinilebilir.

Örnek olarak, doymuş bir hidrokarbon zincirinin çeşitli karbonları tarafından yapılan absorpsiyonlarda klor atomunun etkisine bakalım.

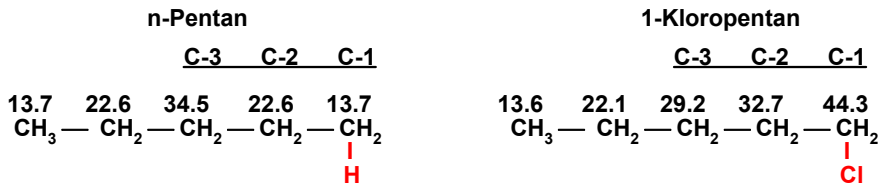
n-pentan ve 1-kloropentan için elde edilen veriler:



Bu iki bileşiğin δ değerlerini karbon-karbon kıyaslayalım:

C1 sinyalinde δ 13.7'den 44.3'e çıkmış, yani 30.6 ppm artarak en fazla yüksek alan düşüşü kayması göstermiştir; süstitüentin karbondaki yarattığı bu kaymaya alfa-etkisi denilmektedir. C2 sinyalinde klor yine bir alan düşmesi yaratır, $32.7 - 22.6 = 10.1$ ppm; bu da beta etkisi olarak tanımlanır.

C3'de, düşük alan kayması tersine dönmüş, absorpsiyon yüksek alana kaymıştır. $34.5 - 29.2 = -5.3$ ppm; bu duru gama-etkisi olarak tanımlanır. Gama karbonunun yanında önemsiz derecede klor etkisi de görülür.



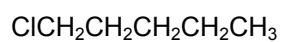
$$C1(\alpha) \rightarrow 44.3 - 13.7 = 30.6 \quad C2(\beta) \rightarrow 32.7 - 22.6 = 10.1 \quad C3(\gamma) \rightarrow 34.5 - 29.2 = -5.5 \text{ ppm}$$

Alkil gruplarının etkisi, diğer süstitüentlere kıyasla daha düşüktür. Alkenler ve aromatik halkada, (çift bağlar içerirler) geometrik izomerizasyon sp^3 -hibridize karbonun absorpsiyonunda önemli bir etkidir oluşturur.

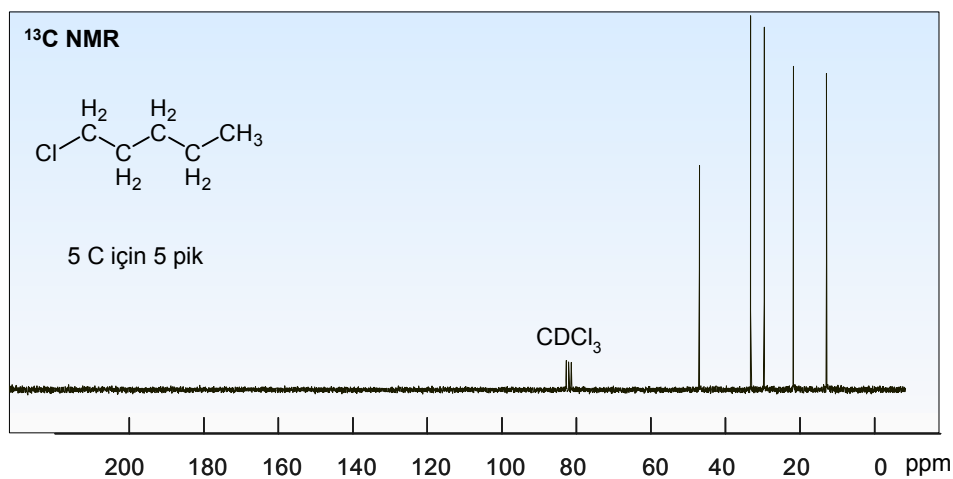
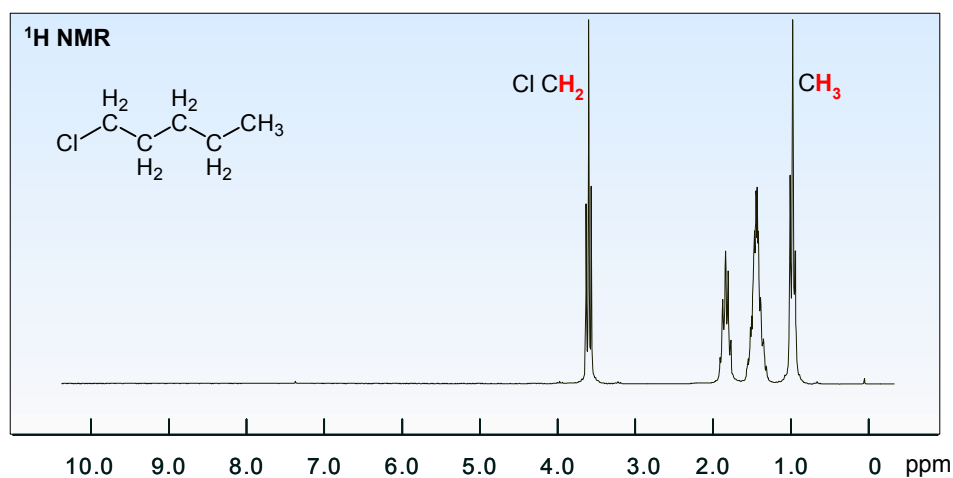
BAZI ÖRNEK SPEKTRUMLAR

1. ^1H VE ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI

ÖRNEK. 1

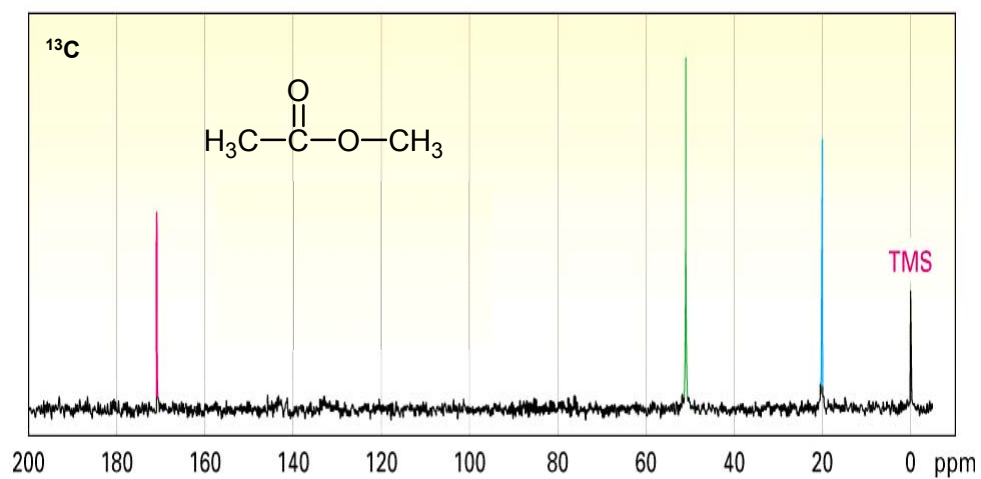
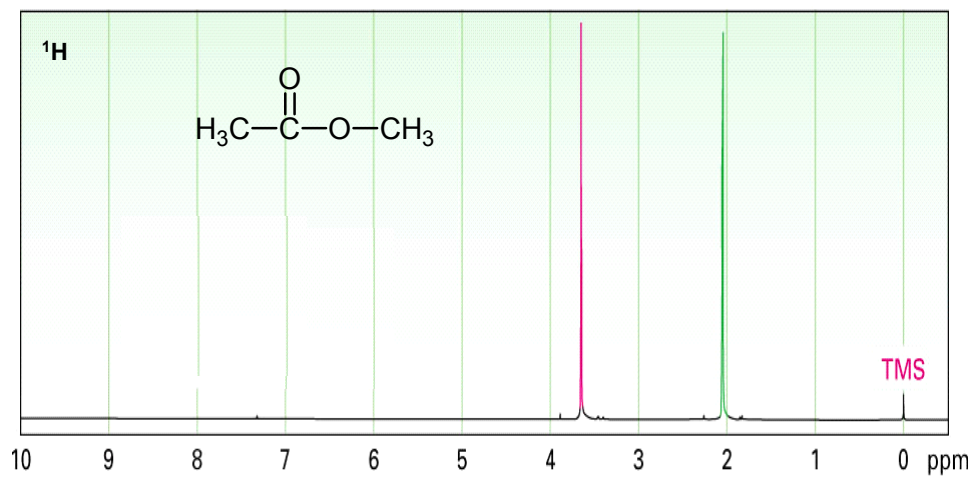


1-Kloropentan



ÖRNEK. 2 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$

Metil asetat

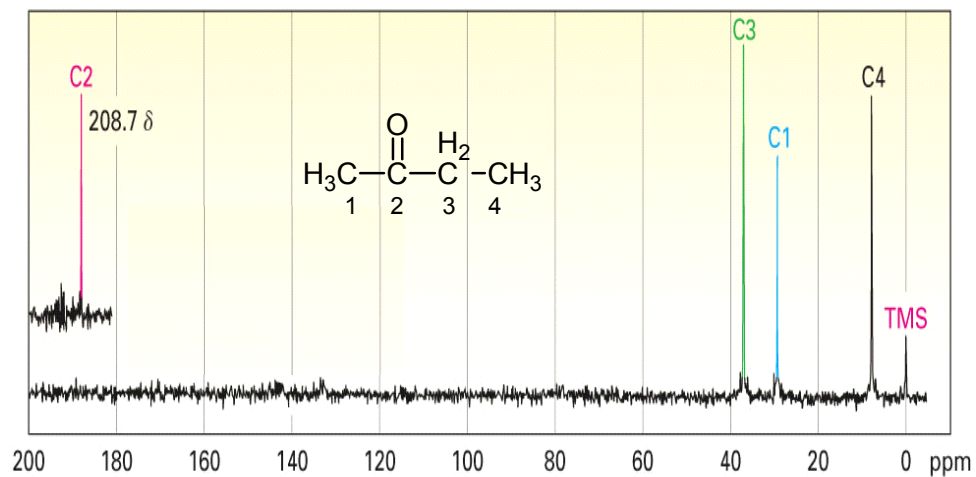


2. ^{13}C NMR SPEKTRUMLAR

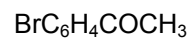
ÖRNEK. 1



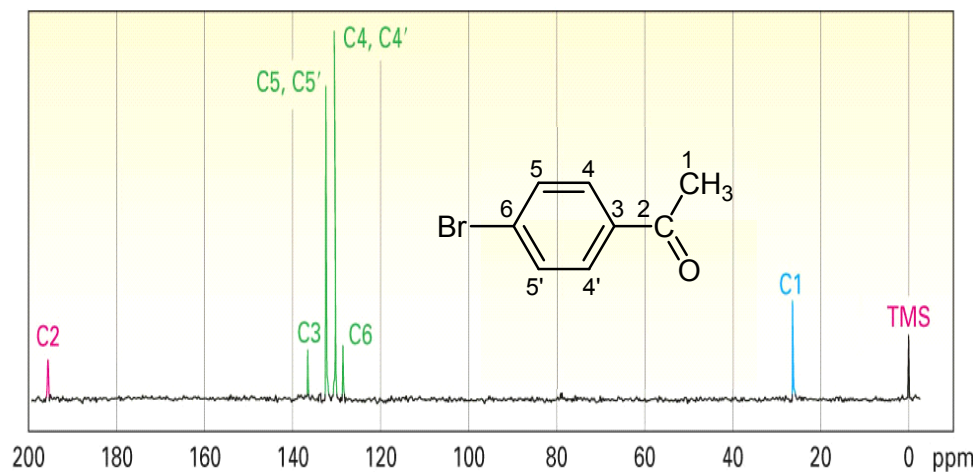
Bütan-2-on



ÖRNEK. 2



p-Bromoasetofenon

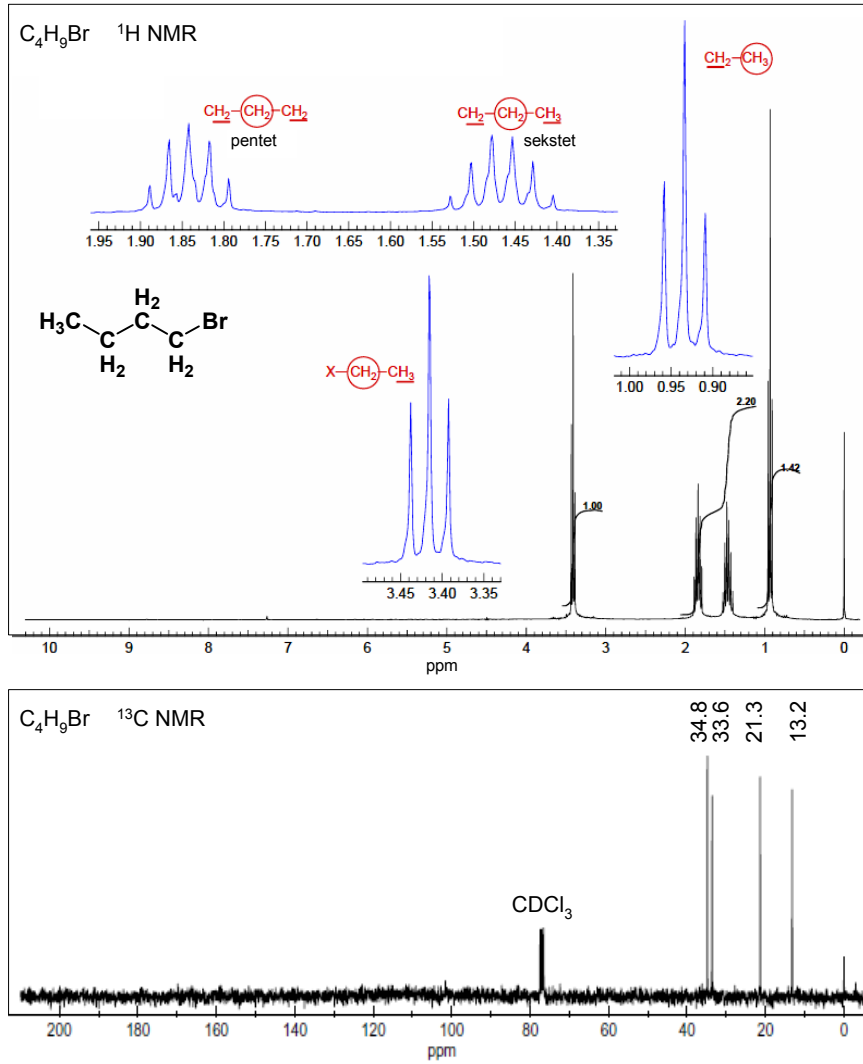


3. YAPI TAYİNLERİ

ÖRNEK. 1

C_4H_9Br molekülünün 1H NMR ve ^{13}C NMR ile yapısal analizi:

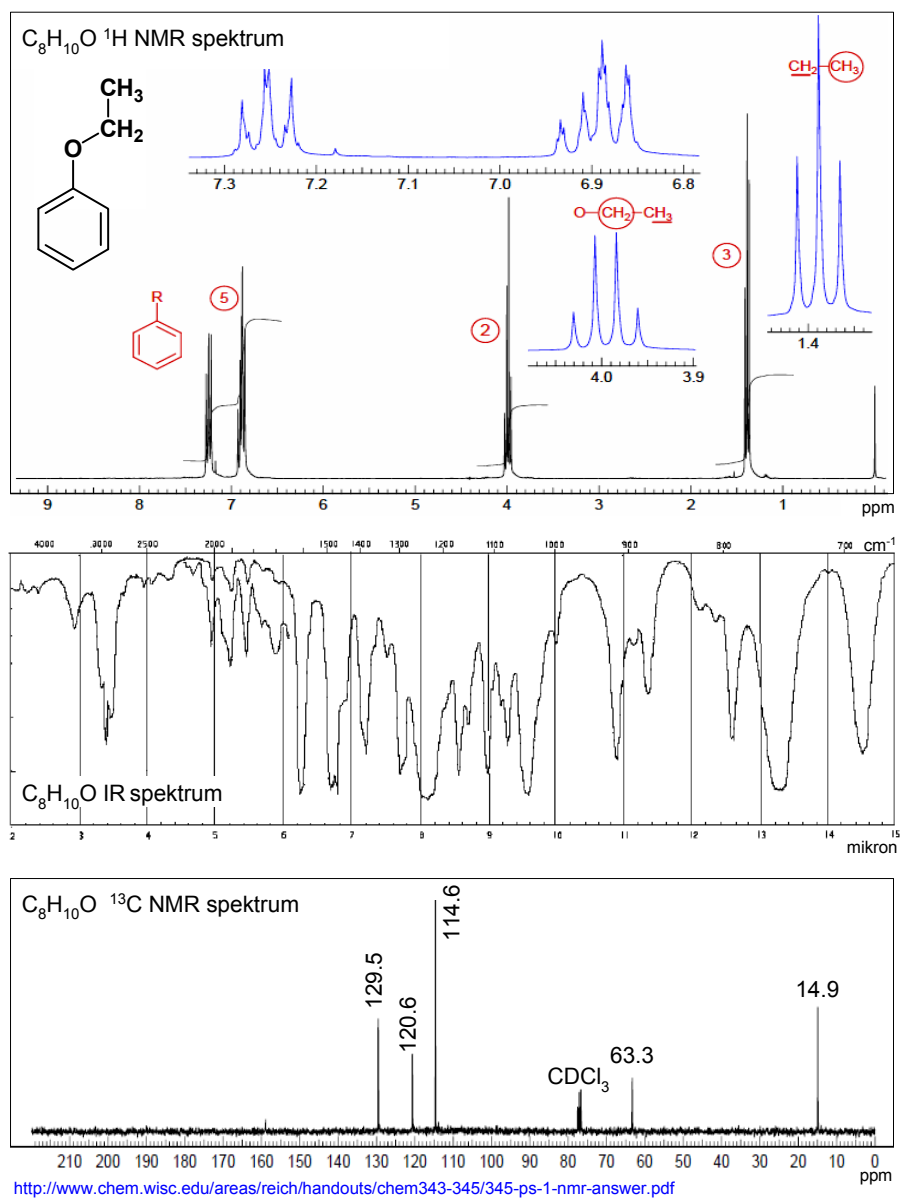
Sonuç: $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ 1-bromobütan



ÖRNEK. 2

$C_8H_{10}O$ molekülünün 1H NMR, IR ve ^{13}C NMR ile yapısal analizi:

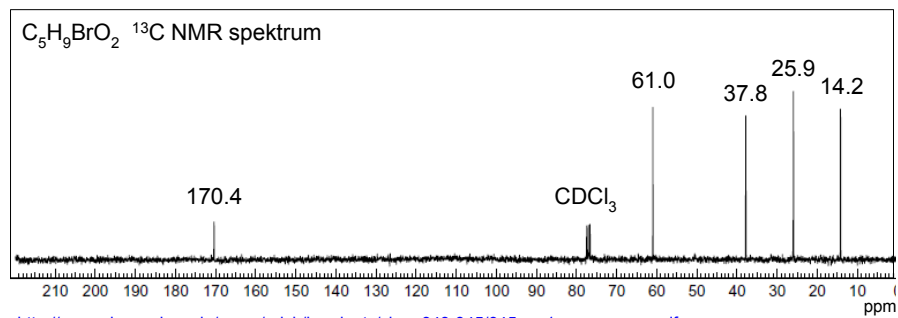
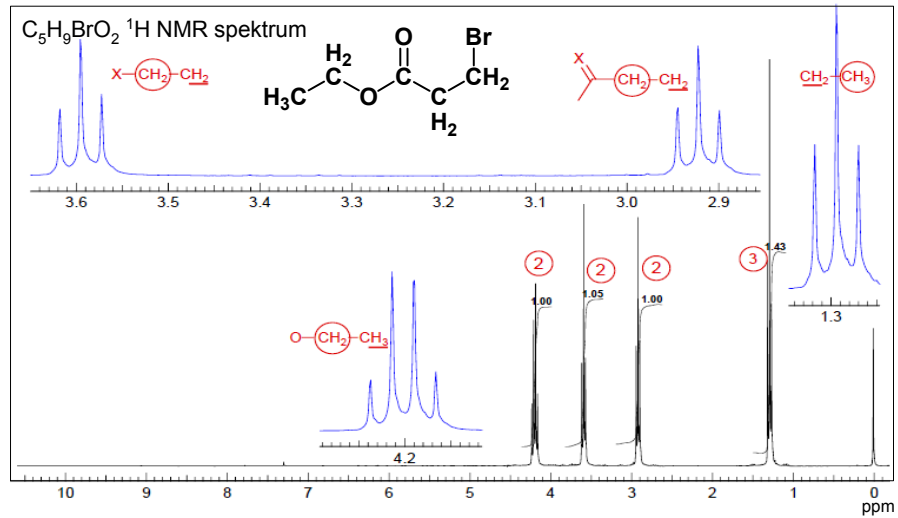
Sonuç: $C_6H_5OCH_2CH_3$ 1-etoksibenzen



ÖRNEK. 3

$C_5H_9BrO_2$ molekülünün 1H NMR, IR ve ^{13}C NMR ile yapısal analizi:

Sonuç: $BrCH_2CH_2COOCH_2CH_3$ etil 3-bromopropanoat

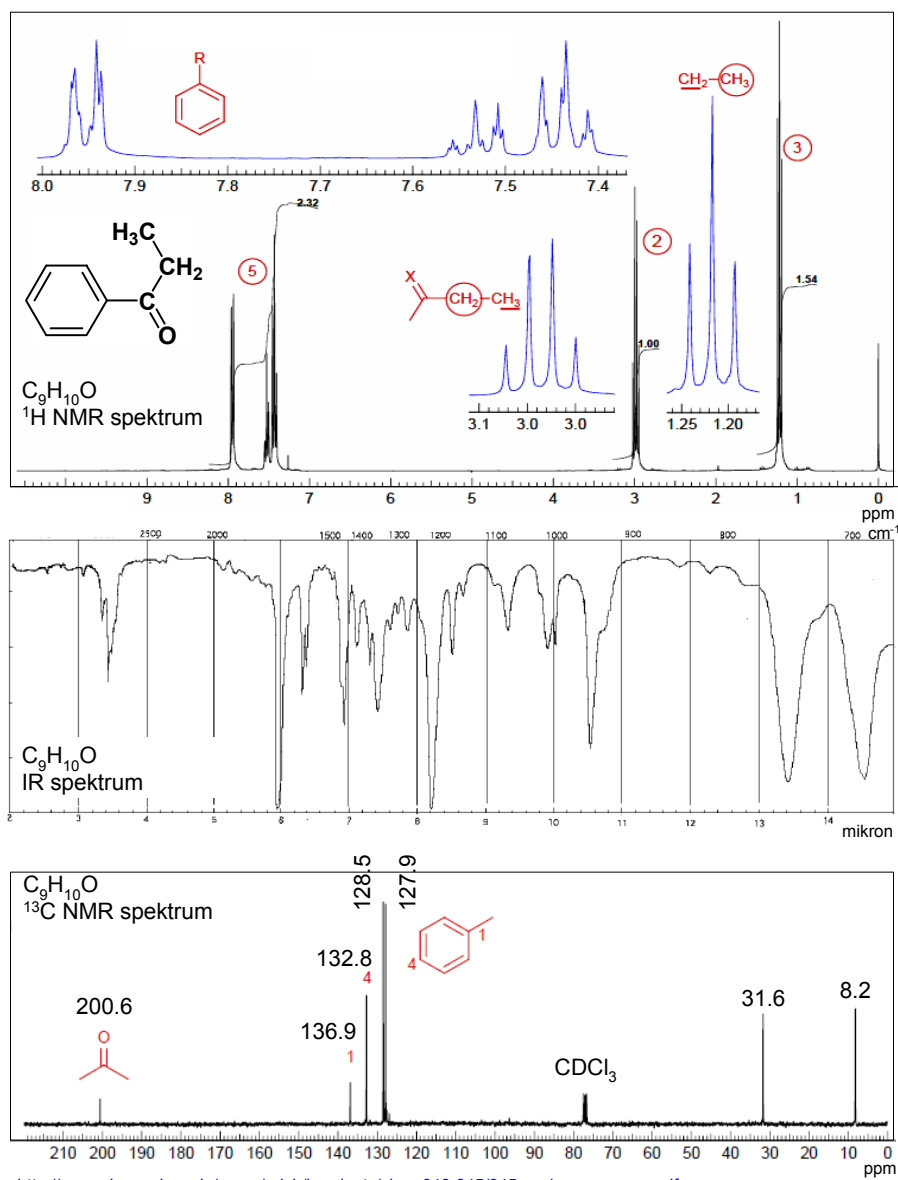


<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/345-ps-1-nmr-answer.pdf>

ÖRNEK. 4

$C_9H_{10}O$ molekülünün 1H NMR, IR ve ^{13}C NMR ile yapısal analizi:

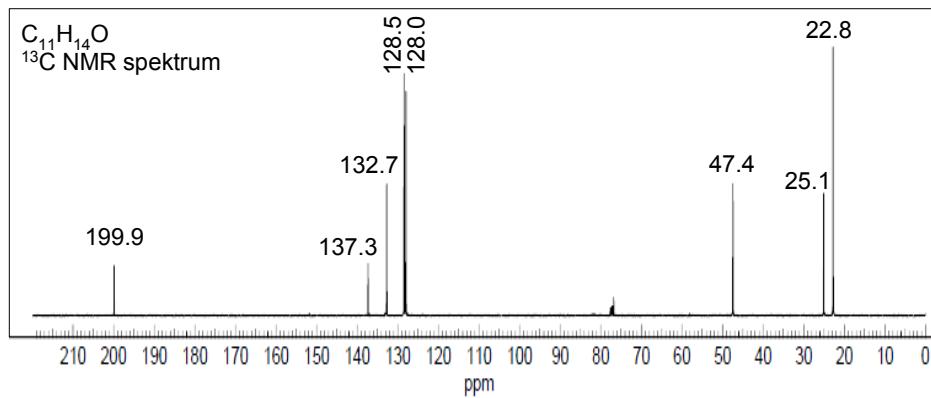
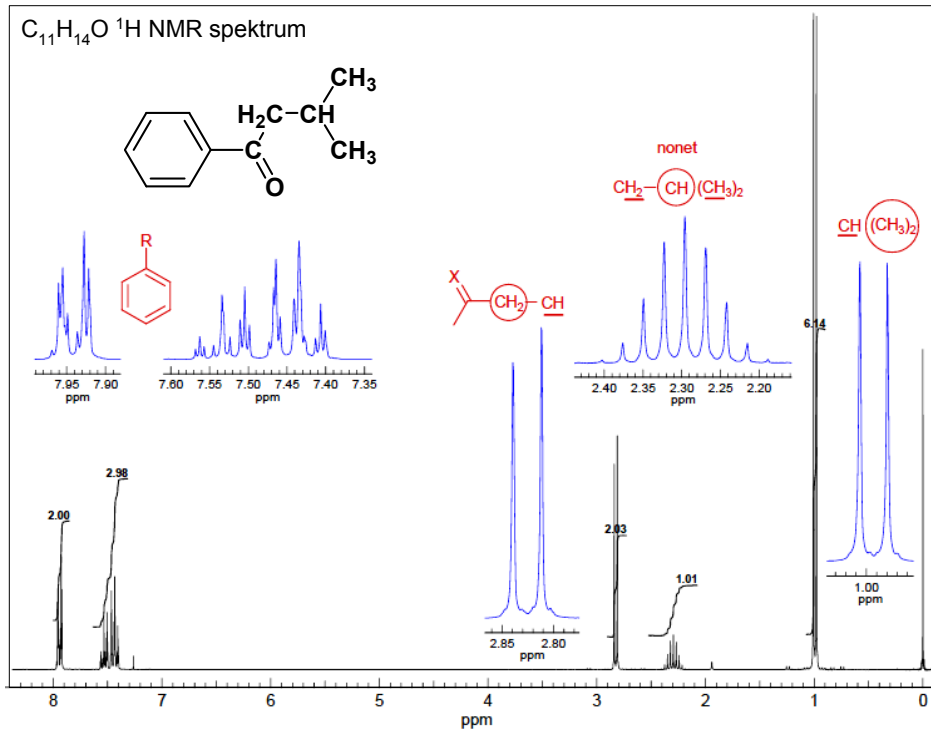
Sonuç: $C_6H_5COCH_2CH_3$ propiofenon



ÖRNEK. 5

$C_{11}H_{14}O$ molekülünün 1H NMR ve ^{13}C NMR ile yapısal analizi:

Sonuç: $C_6H_5COCH_2CH(CH_3)_2$ 3-metil-1-fenilbütan-1-on

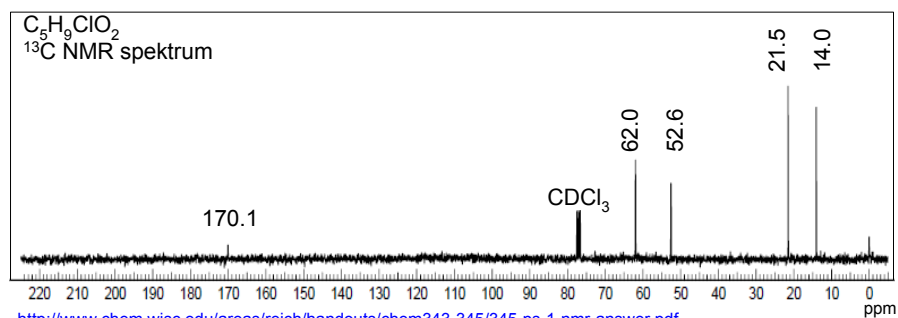
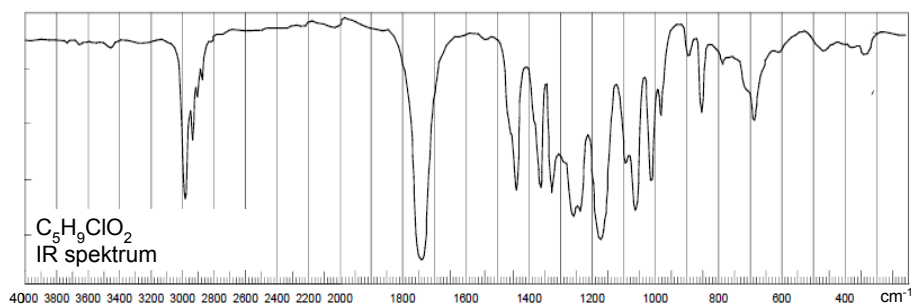
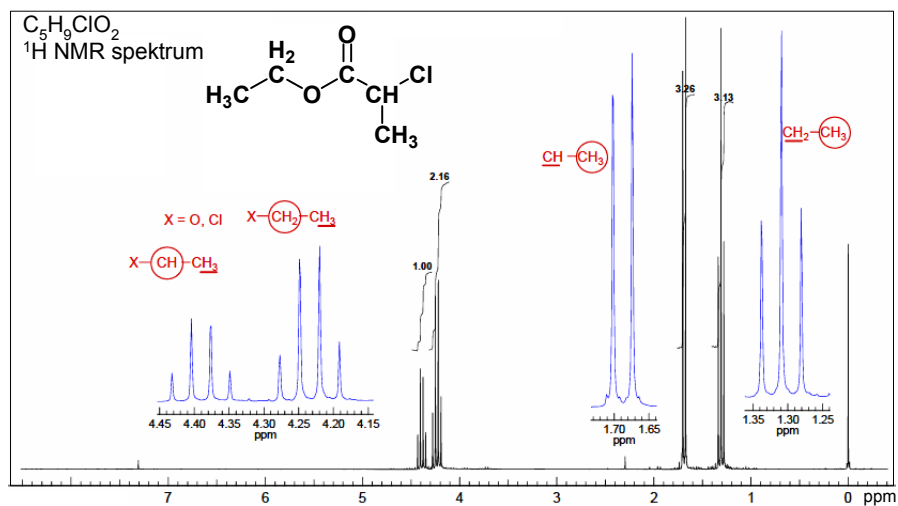


<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/345-ps-1-nmr-answer.pdf>

ÖRNEK. 6

$C_5H_9ClO_2$ molekülünün 1H NMR, IR ve ^{13}C NMR ile yapısal analizi:

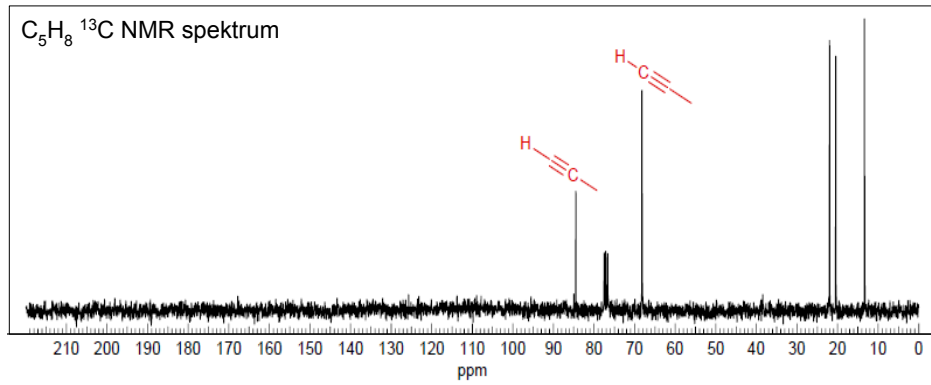
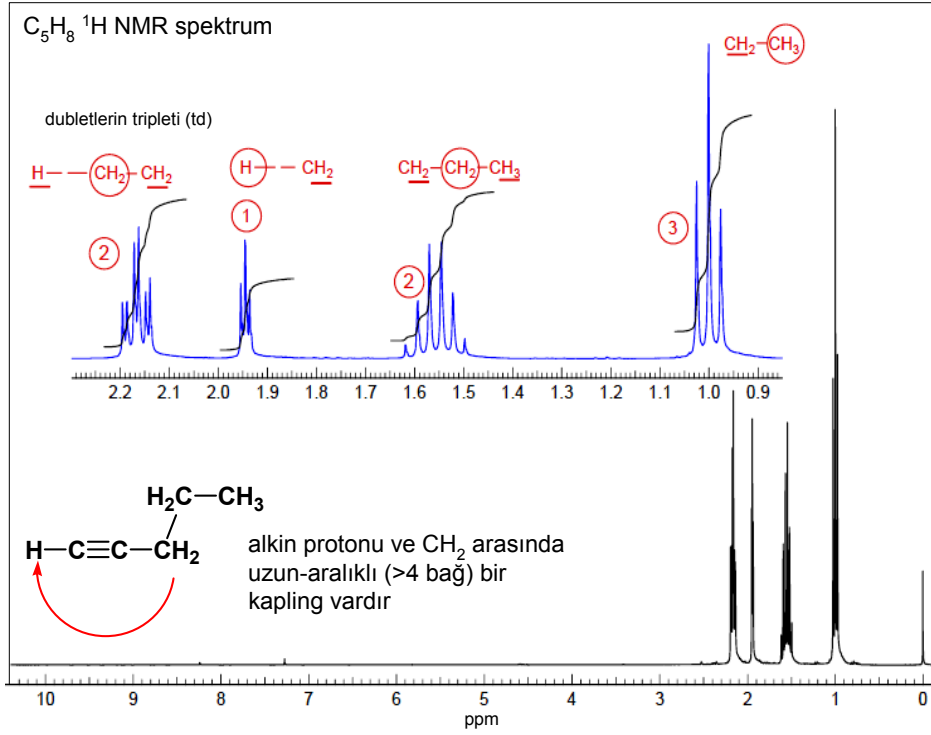
Sonuç: $CH_3CClCOOCH_2CH_3$ etil 2-kloropropanoat



ÖRNEK. 7

C_5H_8 molekülünün 1H NMR ve ^{13}C NMR ile yapısal analizi:

Sonuç: $HCCCH_2CH_2CH_3$ 1-pentin



ÖRNEK. 8

$C_{10}H_{12}O$ molekülünün 1H NMR ve ^{13}C NMR ile yapısal analizi:

Sonuç: $C_6H_5CH_2COCH_2CH_3$ 1-fenilbütan-2-on

