

## NMR TANIMLAR

### Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz

EŞDEĞER (EKİVALENT) PROTONLAR	2
KİMYASAL KAYMA; NMR SPEKTRUMDAKİ PİK KONUMU	3
İNTEGRASYON; PİK ALANI VE PROTON SAYMA	8
NÜKLEER SPİN	11
PROTONLARIN KORUNMASI VE KORUNMAMASI	12
SİNYAL SPLİTTİNG; SPİN-SPİN KAPLİNG	14
SPİN DEKAPLİNG; KİMYASAL YER DEĞİŞTİRME	24
RELAKSASYON	25
BİRİNCİ VE İKİNCİDERECE SPEKTRUMLAR	27
ZEEMAN ETKİSİ	30
PROTON SPİN DEKAPLİNG	31
OFF-REZONANS DEKAPLİNG	31
DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)	31
KANTİTATİF ANALİZ	35

## EŞDEĞER (EKİVALENT) PROTONLAR (NMR SİNYALLERİNİN SAYISI)

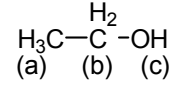
Aynı magnetik ortamda bulunan protonlar, aynı uygulanan magnetik alan gücünde (aynı  $H_0$ 'da) absorpsiyon yaparlar; aynı magnetik ortamda bulunmayan protonların absorpsiyon yapmaları için farklı  $H_0$  değerine gerek olur.

Aynı magnetik ortamda bulunan protonlara "eşdeğer (ekivalan)" veya "kimyasal eşdeğer" protonlar denir.

Bir moleküldeki sinyallerin sayısı, moleküldeki protonların "tipleri" ile belirlenir. Örneğin,  $CH_3CH_2OH$  molekülündeki protonlar, üç farklı tiptedir, yani üç farklı eşdeğer protonlar gurubu (a, b, c) bulunur; bu durumda 3 NMR sinyali alınır.

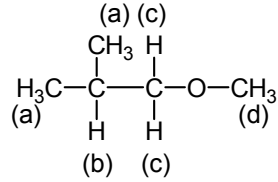
üç tip eşdeğer proton:

(a), (b), (c)  $\rightarrow$  3 sinyal



dört tip eşdeğer proton:

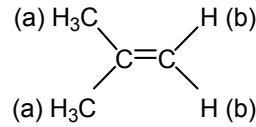
(a), (b), (c), (d)  $\rightarrow$  4 sinyal



kimyasal eşdeğer protonlar stereokimyasal olarak da eşdeğerdir

ik tip eşdeğer proton:

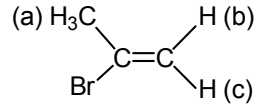
(a), (b)  $\rightarrow$  2 sinyal



İki vinilik proton (b) ve (c) eşdeğer değildir; biri cis, diğeri trans konumundadır

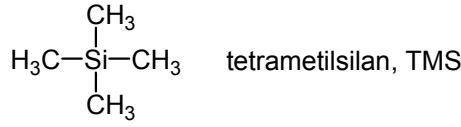
üç tip eşdeğer proton:

(a), (b), (c)  $\rightarrow$  üç sinyal



## KİMYASAL KAYMA; NMR SPEKTRUMDAKİ PİK KONUMU

Kimyasal kaymalar, iç standart tetrametilsilan (TMS)'a göre ölçür. TMS, silikonun kuvvetli elektron itici özelliği nedeniyle yüksek derecede korunur; dolayısıyla, sinyali, diğer pek çok protonların absorpsiyonundan yeteri kadar uzaktadır.



Kimyasal kaymalar  $\delta$  skalası, NMR cihazının magnetik alan kuvvetinden bağımsızdır. (oysa, mutlak frekans alan kuvvetine bağlıdır.)

$$\delta = \frac{(\text{TMS'den gözlenen kayma, Hz} \times 10^6)}{\text{cihazın çalışma frekansı, Hz}}$$

Bu açıklamaya göre, benzendeki protonlar için  $\delta$  birimleriyle kimyasal kayma değeri, 60 MHz veya 300 MHz cihazda anıdır:

$$\delta = \frac{2181 \text{ Hz} \times 10^6}{300 \times 10^6 \text{ Hz}} = 7.27 \text{ ppm} \quad \delta = \frac{436 \text{ Hz} \times 10^6}{60 \times 10^6 \text{ Hz}} = 7.27 \text{ ppm}$$

### Proton NMR

Bir proton NMR spektrumdaki farklı sinyallerin sayısı, moleküldeki farklı hidrojenlerin sayısına eşittir. Bir sinyalin yeri (veya konumu) bu sinyali yaratan hidrojenin bulunduğu kimyasal çevreye bağlıdır. Molekülde farklı kimyasal çevrelerdeki çekirdekler, farklı frekanslarda absorpsiyon yaparlar; spektrumdaki sinyallerin konumlarına 'kimyasal kayma' denir.

Bir protonun magnetik çevresindeki farklılığın iki nedeni vardır:

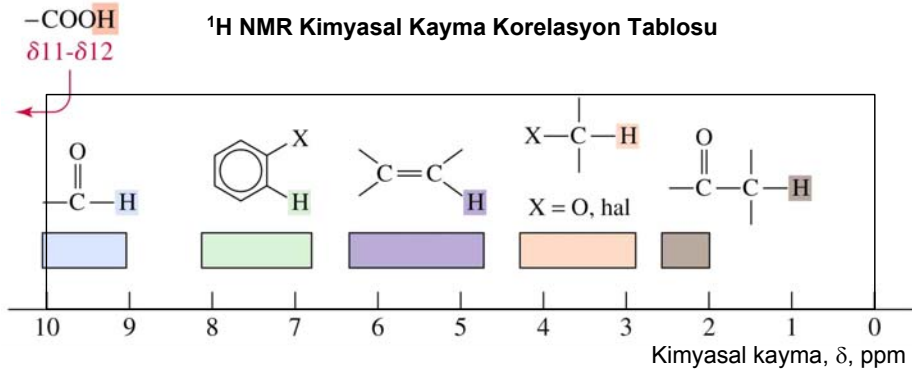
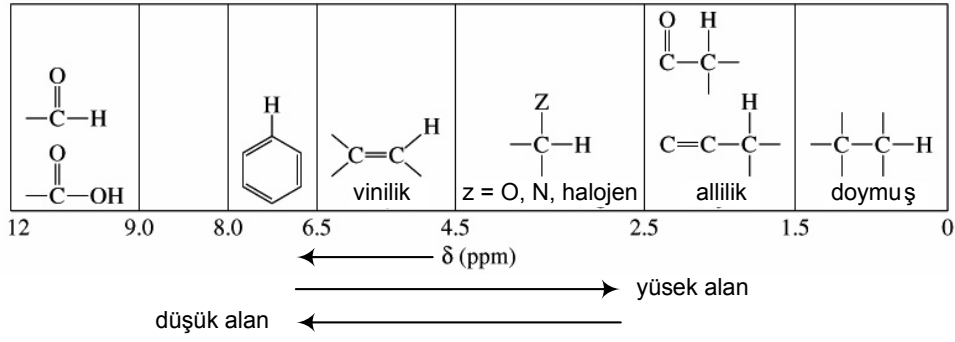
- Sinyal veren çekirdeğin etrafında sirküle eden elektronlar tarafından yaratılan magnetik alan

- Moleküldeki başka yerlerde bulunan elektronlar tarafından yaratılan yerel magnetik alanlar

Kimyasal kayma  $\delta$  (ppm) birimleriyle ölçülür;  $^1\text{H}$  NMR sinyallerin çoğu  $\delta = 0-15$  ppm aralığında bulunur. Kimyasal kaymalar,  $\delta = 0$  olan tetrametilsilan (TMS) ile kıyaslanır.

Eşdeğer protonların kimyasal kaymaları aynıdır; keza, farklı moleküllerdeki hidrojenler aynı kimyasal ortamda bulduklarında spektrumda aynı yerde absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle NMR kimyasal kayma tabloları moleküllerdeki yapısal gruplara göre hazırlanır.

### Bazı Grupların $^1\text{H}$ NMR Kimyasal Kayma Aralıkları



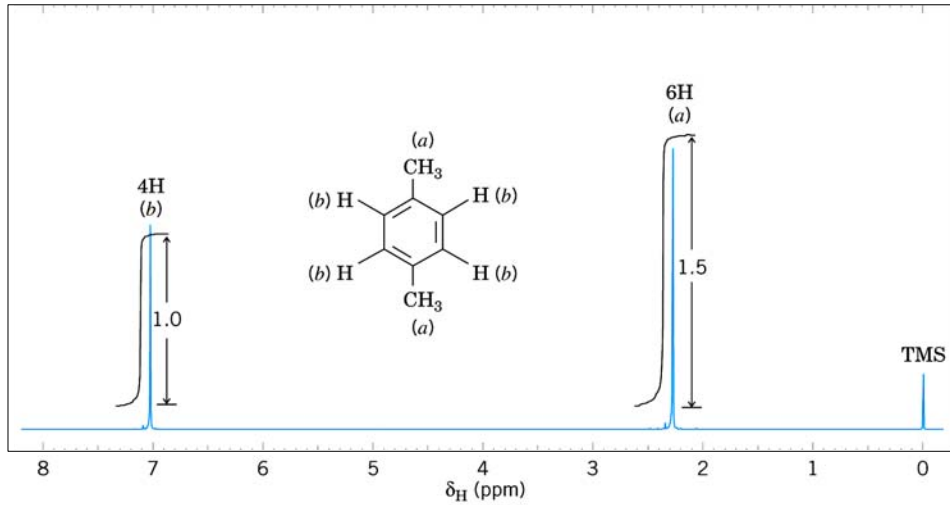
## ÖRNEK

### 1,4-dimetilbenzen

Düşük frekans spektrumunda sol taraftadır; buradaki absorpsiyonlar 'düşük alan'dadır. Yüksek frekans spektrumunda sol taraftadır; buradaki absorpsiyonlar 'yüksek alan'dadır.

$\delta = 0$ 'daki küçük sinyal, kimyasal kayma skalasının kalibrasyonunda kullanılan iç standart tetrametilsilan (TMS) bileşiğine aittir.

1,4-dimetilbenzendeki protonlar iki farklı çevrede bulunurlar; bu nedenle de spektrumda iki sinyal vardır.



<http://higheredbcs.wiley.com/legacy/college/solomons/0471417998/ppt/ch09>

### Karbon-13 NMR

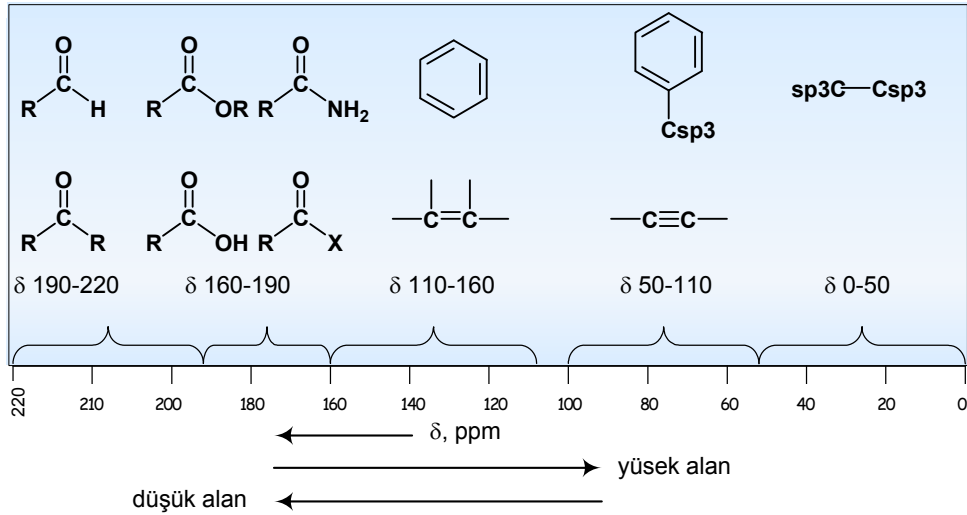
$^1\text{H}$  NMR spektroskopisine benzer şekilde,  $^{13}\text{C}$  NMR'daki kimyasal kaymalar da karbon çekirdeği etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlıdır:

- Elektron yoğunluğunun azalması sinyali düşük alana kaydırır; korunmanın kalkması (deshielding)
- Elektron yoğunluğunun yükselmesi sinyali yüksek alana kaydırır; korunma (shielding)

Kimyasal kayma aralığının geniş olması nedeniyle, tesadüfen bulunan iki  $^{13}\text{C}$  piki

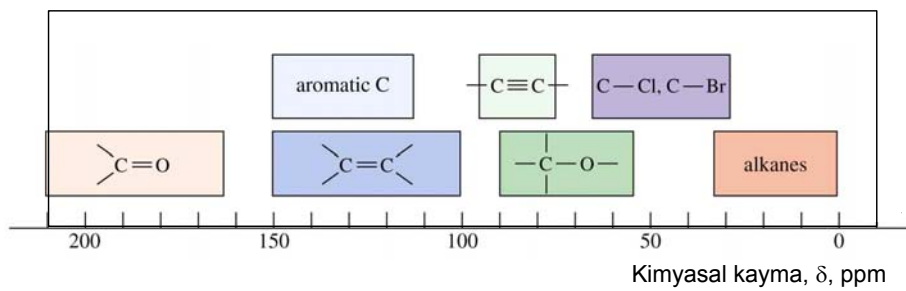
üst üste biner. Spektrumlarında  $\delta = 77$  ppm'de görülen 3 pikli grup deuteryo kloroform solvante aittir, dikkate alınmaz.

### Bazı Grupların $^{13}\text{C}$ NMR Kimyasal Kayma Aralıkları



<http://uncw.edu/chem/courses/chml212/Summer%20labs/SS209%20labs/SS209%20PowerPoints/13C-NMR%20Spectroscopy.ppt#22>

### $^{13}\text{C}$ NMR Kimyasal Kayma Korelasyon Tablosu

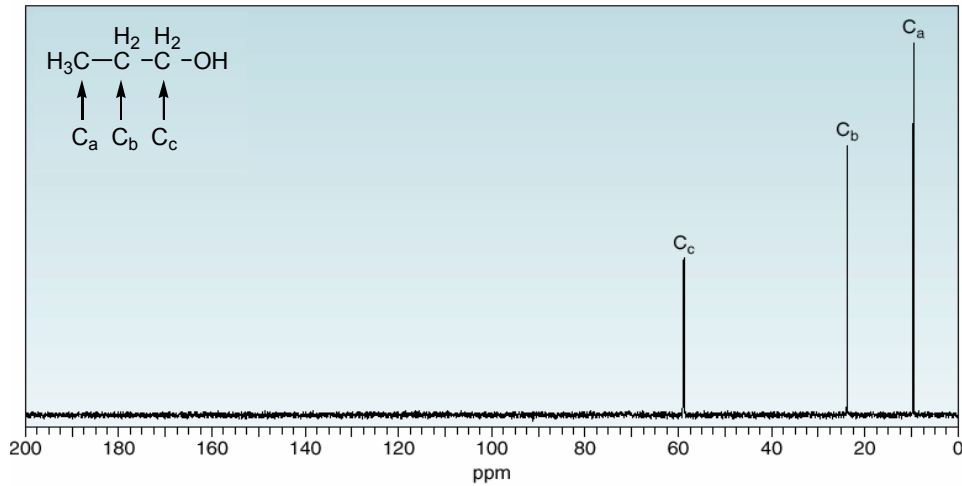


$^1\text{H}$  NMR'daki dar kimyasal kayma aralığına (genellikle 1-10 ppm) karşın,  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında absorpsiyonlar çok geniş bir kayma aralığına (0-200 ppm) yayılır. Karbon atomlarının kimyasal kaymalarındaki etkiler, protonların kimyasal kaymalarındaki etkilerle aynıdır.

## ÖRNEK

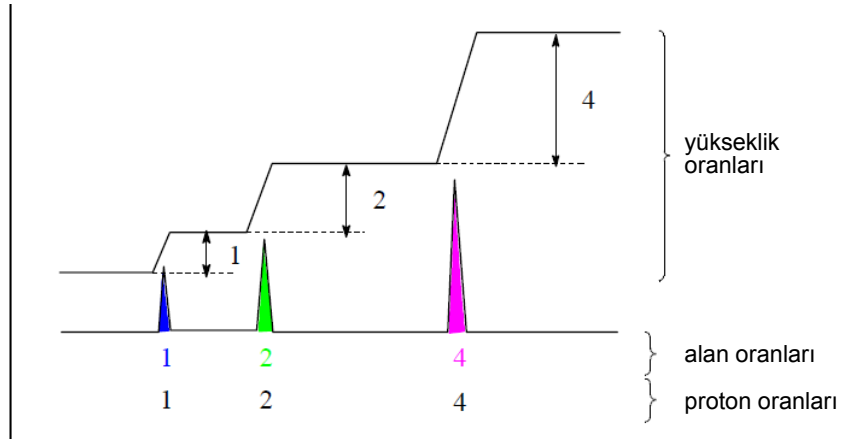
### 1-Propanol

1-propanolde üç tip karbon vardır;  $\text{C}_a$ ,  $\text{C}_b$ ,  $\text{C}_c$  ile gösterilen bu üç tip karbon üç  $^{13}\text{C}$  NMR sinyali verir. Elektronegatif O atomuna olan yakınlığın artmasıyla korunma azalır (de-shielding artar) absorpsiyon düşük alan kayar. artan kimyasal kayma sırasıyla:  $\text{C}_a < \text{C}_b < \text{C}_c$



## İNTEGRASYON; PİK ALANI VE PROTON SAYMA

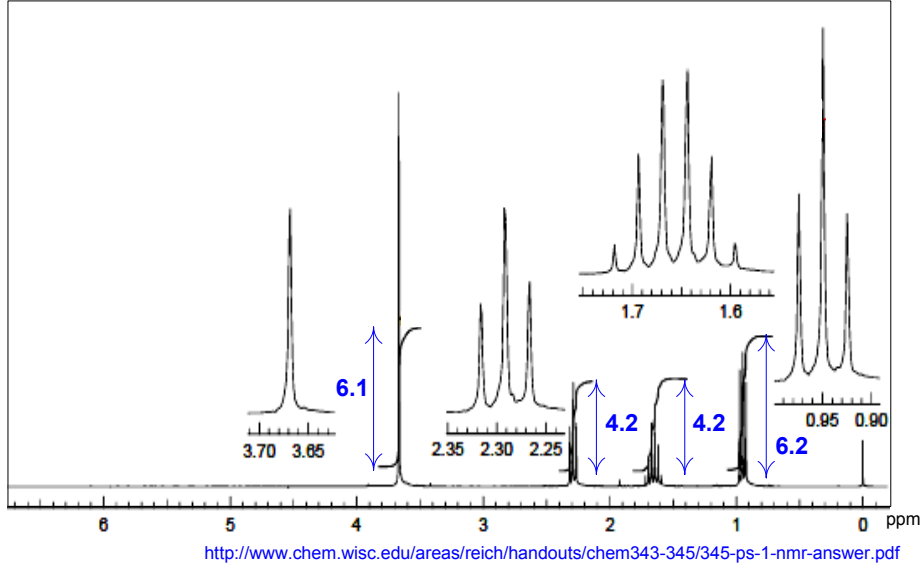
Bir NMR pikinin altındaki alan integrasyonla tayin edilir. Her bir sinyalin altındaki alan, molekülün her bir çevredeki hidrojen atomlarının relatif sayısını gösterir. İntegral eğrideki her kademenin yüksekliği o kademedeki sinyal alanıyla orantılıdır, yani, spektrumdaki sinyallerin alanlarının kıyaslaması moleküldeki hidrojen tiplerinin oranlarını verir. İntegrasyon bilgilerinden yararlanılarak spektrumdaki her pik için olası fragmanlar bilinebilir; örneğin, bir pikin alanı 3 ise, bu pik bir  $\text{CH}_3$  grubuna ait olabilir.





## ÖRNEK

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



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
sektet	$\delta = 1,7$ 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 CH<sub>3</sub> grubunu gösterir; bitişiğinde hidrojen atomu bulunmayan, yani ayrılmış bir metil grubuna ait olmalıdır. İlişki çizelgelerinin incelenmesiyle CH<sub>3</sub>OC(=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 CH<sub>3</sub>OC(=O) CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> olabilir. Son üç pikin konumları ve gruplaşma şekilleri de bu hipotezi doğrular.

2 H triplet (2.2 ppm'de): – CH<sub>2</sub> grubunu gösterir; karboksilata bitişik metilen grubu için karakteristiktir (b).

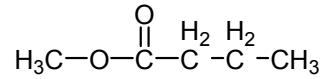
2 H sekstet (1.7 ppm'de): – CH<sub>2</sub> grubunu gösterir; diğer metilen grubuna aittir. Bu pikin (2+1)(3+1) = 16 pike bölünmesi beklenir; ancak cihazın rezolüsyonunun yeterli olmaması nedeniyle, sadece 6 pik gözlenmektedir.

3 H triplet (0.9 ppm'de): 1 CH<sub>3</sub> grubunu gösterir; metilene bitişik bir metil grubu için karakteristiktir.

Bu bilgilere göre C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> bileşiği verileri ve yapısal formülü aşağıdaki gibi olmalıdır:

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

Sonuç: C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>  
 CH<sub>3</sub>OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 metil bütirat



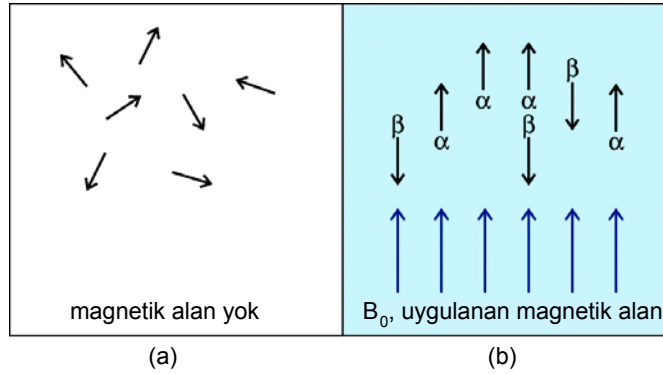
## NÜKLEER SPİN

NMR'da sadece spin özelliği olan çekirdekler görülebilir. Bazı izotopların ve elementlerin çekirdeklerinin kuvantize spinleri vardır; örneğin,  $^1\text{H}$  kuvantum numarası  $I=1/2$  olan bir spine sahiptir ve spin halleri  $+1/2$  veya  $-1/2$  olabilir.

$I = 1/2$  olan çekirdekler ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ve  $^{31}\text{P}$ ) bir dış magnetik alandan etkilenirler.  $I = 0$  olan çekirdeklerin spin yoktur ( $^{12}\text{C}$  ve  $^{16}\text{O}$ ); bunlar bir dış magnetik alandan etkilenmezler.  $I$ , bir çekirdekteki protonlar ( $Z$ ) ve nötronların ( $n$ ) sayısına bağlıdır.

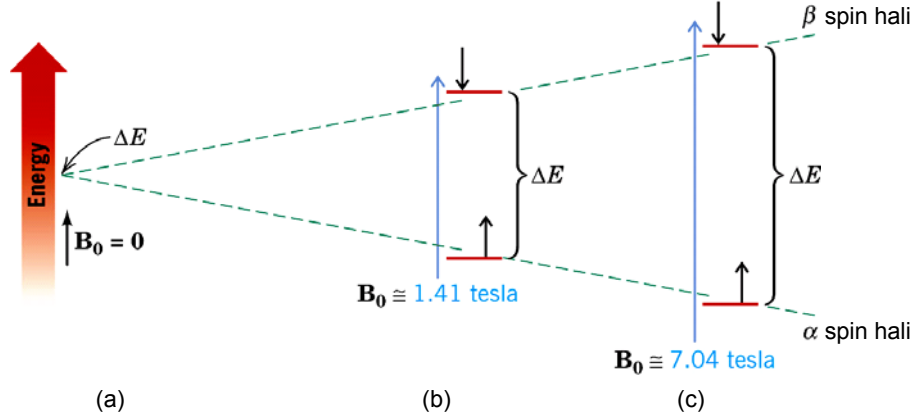
I	Z	n	Kütle	Sinyal	
0	çift	çift	çift	yok	$^{12}\text{C}$ ve $^{16}\text{O}$
1	tek	tek	çift	var	$^2\text{H}$ ve $^{14}\text{N}$
$1/2, 3/2, 5/2, \dots$			tek	var	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$

NMR aktif çekirdekler ince bir magnet çubuk gibi davranırlar. Etraflarında bir dış alan bulunmadığında bu çubuk magnetler rastgele dağılırlar; oysa, bir dış alan uygulandığında uygulanan alanla aynı ( $\alpha$  spin hali) veya zıt ( $\beta$  spin hali) yönlere olacak şekilde bir düzenlenmeye girerler.



<http://higheredbcs.wiley.com/legacy/college/solomons/0471417998/ppt/ch09>

Alanla aynı yönde düzenlenen çekirdeklerin enerjileri, zıt yönlü olanlardan daha düşüktür; bunlara uygun miktarda enerji ( $\Delta E$ ) verildiğinde, alanla zıt yönde olacak şekilde çevrilebilirler. Gerekli enerji miktarı dış magnetik alanın kuvvetine bağlıdır.



Çekirdek spinini çevirmek için daha yüksek dış magnetik alana, daha yüksek radyo frekanslı enerjiye gerek vardır.

(a) Dış magnetik alan yoktur; dolayısıyla iki hal arasında enerji farkı yoktur

(b) Dış magnetik alan  $B_0 = 1.41$  tesladır ve spin halleri arasında çevirme için gerekli 60 MHz dolayındaki frekansa uygundur.

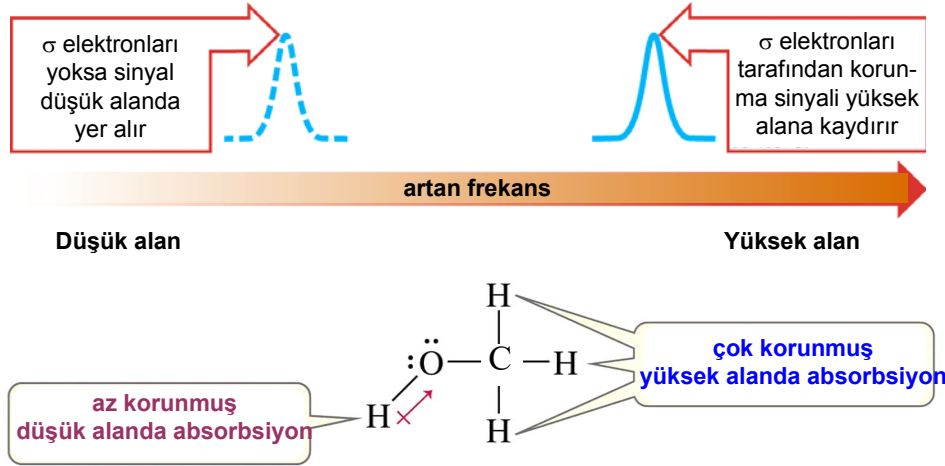
(c) Dış magnetik alan  $B_0 = 7.04$  tesladır ve spin halleri arasında çevirme için gerekli olan 300 MHz dolayındaki frekansa uygundur.

## PROTONLARIN KORUNMASI (PERDELEME) VE KORUNMAMASI (SHIELDING VE DESHIELDING)

Bir çekirdeğin etrafındaki yüksek elektron yoğunluğu çekirdeği dış magnetik alandan korur (veya çekirdeği perdeler). Bir magnetik alandaki protonlar, etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı frekanslarda absorpsiyon yaparlar.

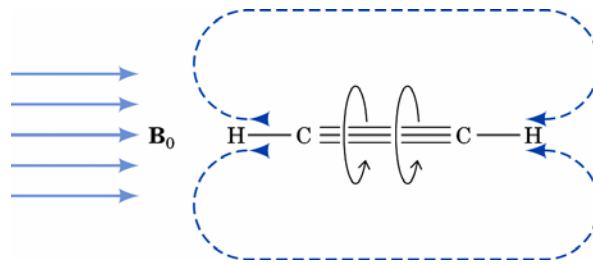
Perdeleme, absorpsiyonun daha yüksek frekanslarda gerçekleşmesine neden olur; çünkü, böyle bir çekirdeğin spin hallerini çevirmek için daha fazla enerji gerekir.

Çekirdeğin etrafındaki elektron yoğunluğunun azalması çekirdeğin dış magnetik alandan korunmasını engeller; bu durumda çekirdeğin spin halleri arasındaki çevrilme için daha az enerji gerekeceğinden, enerji absorpsiyonu daha düşük frekanslarda gerçekleşir, sinyaller NMR spektrumunda düşük alanda yer alırlar.



Elektronegatif atomlar yakındaki protonlardan elektron yoğunluğunu çekerler ve onların korunmasını kaldırır.

$\pi$  elektronların sirkülasyonu yerel (tesirle) magnetik alan oluşmasına yol açarlar; tesirle oluşan bu alan, proton tarafından algılanan dış alanı, protonun bulunduğu konuma göre, artırır veya azaltır: Sonuç, korunmanın kalkması veya oluşmasıdır.  $\pi$  elektronların sirkülasyonu nedeniyle alkenler ve aromatik halka hidrojenleri korunmasız, alkin hidrojeni ise korunmalıdır.



## SİNYAL SPLITTING; SPİN-SPİN KAPLING (SİNYAL BÖLÜNMESİ; SPİN-SPİN EŞLEŞMESİ)

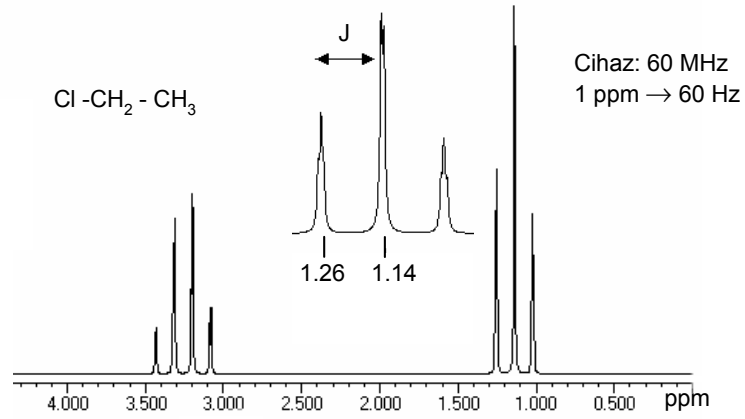
### Kapling (Eşleşme) Sabiti, J

J, bölünen (splitting) bir sinyaldeki pikler arasındaki veya, bir çoklu pikler arasındaki mesafe olarak tanımlanır. J'nin büyüklüğü, sadece bir moleküldeki magnetik atomların neden olduğu alanlara bağlıdır, fakat dış alanın ( $B_0$ ) gücünden bağımsızdır.

Örneğin, kloroetan molekülünün pikleri için kapling sabiti  $J = 7.2$ 'dir. Bu değer in hesaplanması için:

- Herhangi iki bitişik split pik arasındaki mesafe (ppm olarak) okunur.
- Kloroetan triplet grubundaki merkez pik 1.14 ppm değerindedir.
- Merkez pikin sol kısmındaki pikin rezonant değeri 1.26 ppm.
- İki pik arasındaki mesafe:  $1.26 \text{ ppm} - 1.14 \text{ ppm} = 0.12 \text{ ppm}$

$$J = 0.12 \text{ ppm} \times \frac{60 \text{ Hz}}{1 \text{ ppm}} = 7.2 \text{ Hz}$$

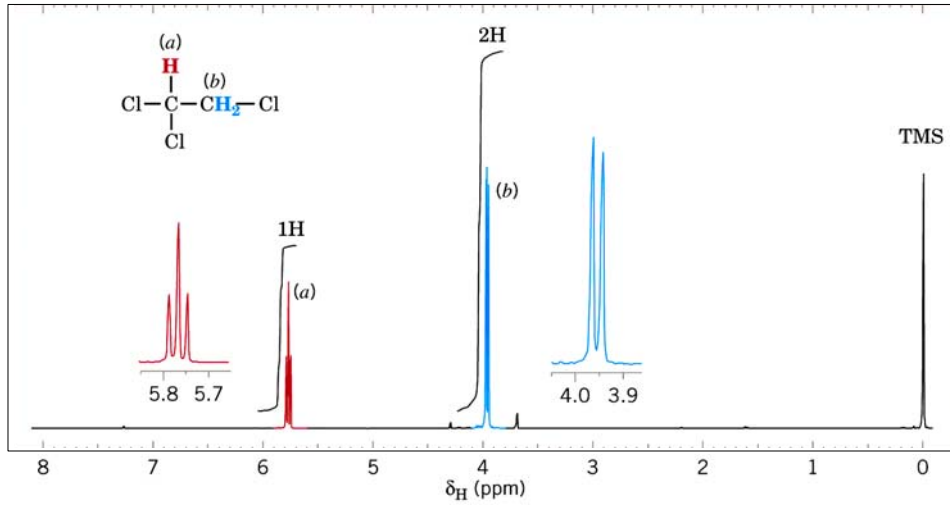


Bir moleküldeki protonlardan birinden alınan sinyal, bitişik karbonlardaki protonlarla ilgili magnetik alanların etkisiyle bölünür. sinyal bölünmesinden, bitişik karbonlardaki protonların sayısına bağlı olarak karakteristik pik paternleri meydana gelir.

Bir sinyalin bölündüğü (splitting) pik sayısı, bitişik karbondaki hidrojenleri sayısından bir fazladır.

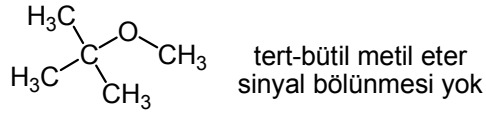
## ÖRNEK

### 1,1,2-trikloroetan

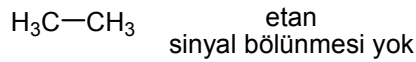


<http://higheredbcs.wiley.com/legacy/college/solomons/0471417998/ppt/ch09>

Üç veya daha az sayıda σ bağlarıyla ayrılan atomlar arasında sinyal bölünme etkisi çok fazladır. Örneğin, tert-bütül metil eterde sinyal bölünmesi görülmez.

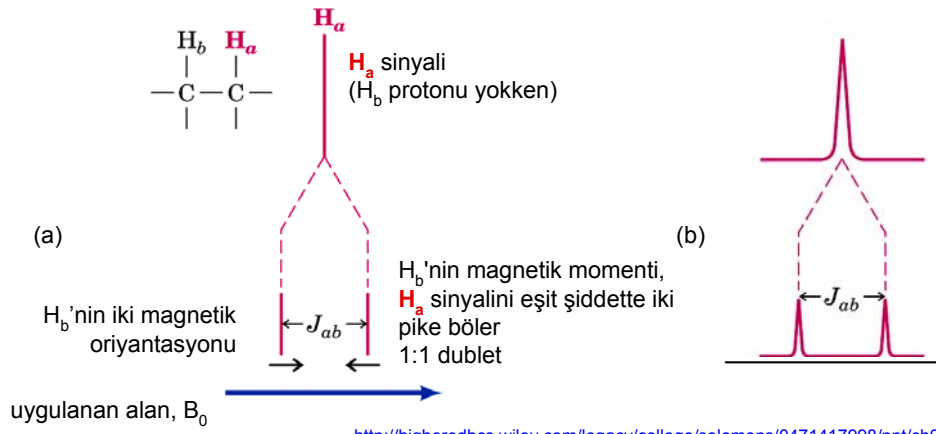


Homotopik veya enantiotopik protonlar arasında sinyal bölünmesi gözlenmez.



Sinyal bölünmesi sadece iki proton grubunun (veya takımının) farklı kimyasal kaymalarda olması halinde gerçekleşir. Bir proton tarafından algılanan magnetik alan ( $H_a$ ), bitişik bir protonun ( $H_b$ ) magnetik momentinden etkilenir.

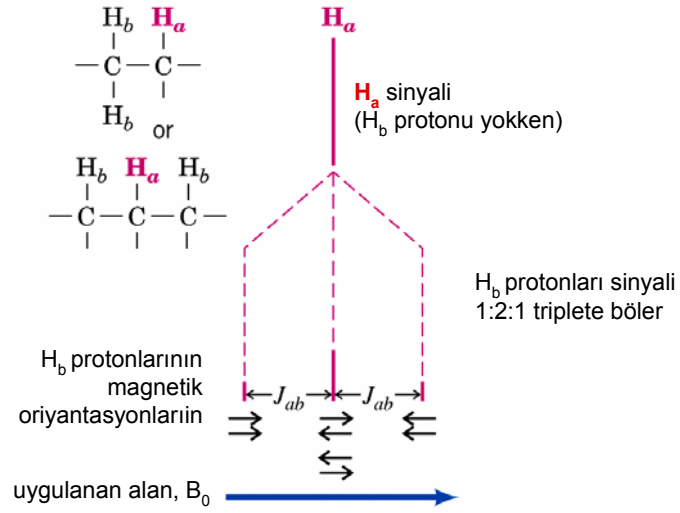
- $H_b$  protonunun magnetik alanla aynı veya zıt yönde konumlanmasıyla iki enerji hali meydana gelir.
- Gözlenen  $H_a$  protonu, magnetik alanda  $H_b$ 'nin az farklı iki magnetik momentini de algılar; bunlardan biri dış alanı kuvvetlendirici, diğeri ise azaltıcı etki yapar.
- $H_a$  sinyali bir dublete bölünür; pik alanları oranı 1:1
- Bölünmenin büyüklüğüne, kapling (eşleşme) sabiti,  $J_{ab}$  denir, birimi hertz (Hz)'dir.



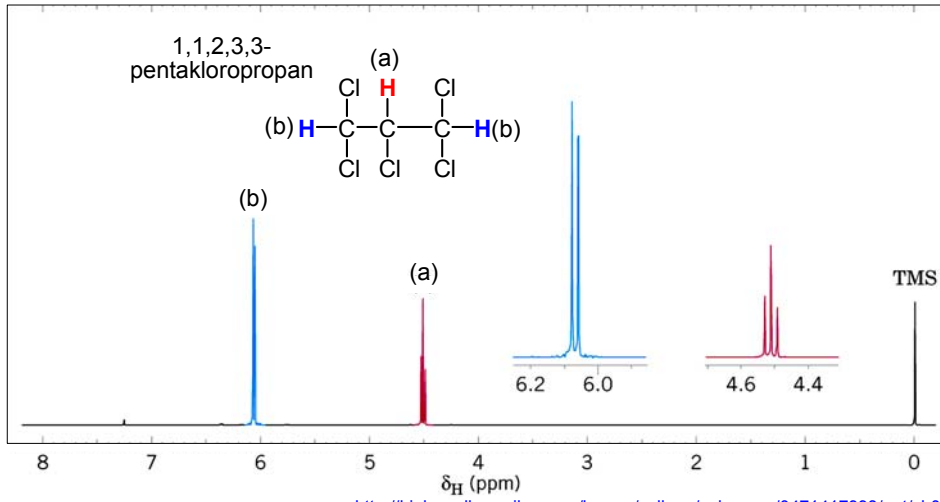
İki bitişik proton ( $H_b$ )  $H_a$  ile eşleştiğinde, bu iki  $H_b$  protonu magnetik momentleri için dört olası kombinasyon vardır.

- Bu kombinasyonlardan ikisi magnetik momentlerin birleşmesidir; bu durumda birbirlerini yok ederler ve sinyal yer değiştirmez.
- Magnetik momentlerin bir kombinasyonu uygulanen alanı kuvvetlendirir, diğeri azaltır.
- $H_a$  bir triplete bölünür; sinyal alanları oranı 1:2:1



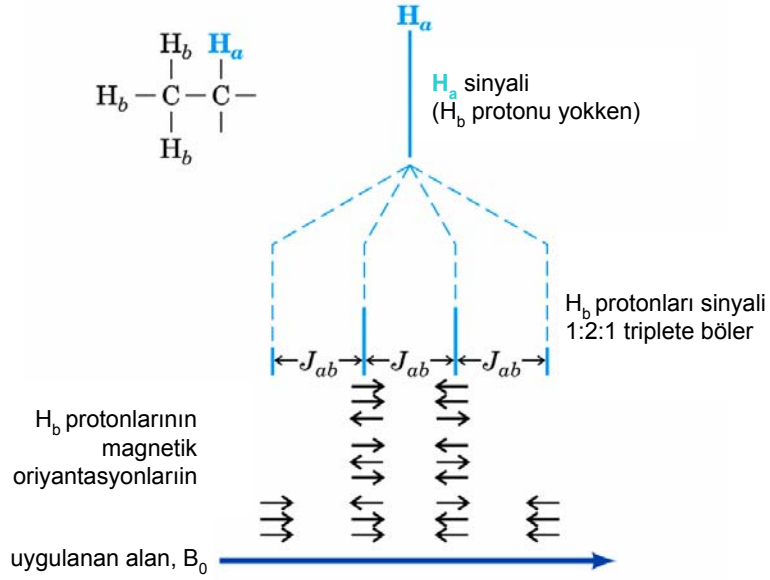


<http://higheredbcs.wiley.com/legacy/college/solomons/0471417998/ppt/ch09>

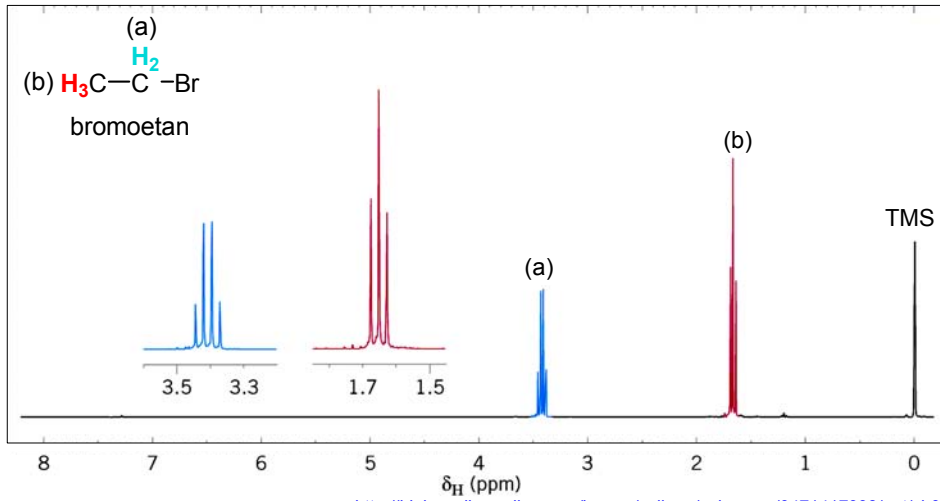


<http://higheredbcs.wiley.com/legacy/college/solomons/0471417998/ppt/ch09>

$\text{H}_a$  protonuna üç bitişik proton eşleştğinde,  $\text{H}_b$  protonları için magnetik momentlerin 10 olası kombinasyonu vardır. Dört benzersiz oriyantasyon bulunur;  $\text{H}_2$  bir kuartete bölünür; şiddetleri 1:4:4:1



<http://higheredbcs.wiley.com/legacy/college/solomons/0471417998/ppt/ch09/>



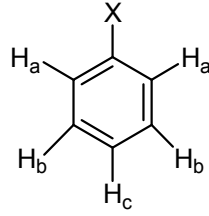
Splitting için genel kural, bir protona bitişik atomlarda n tane eşdeğer proton var-

sa, sinyal  $n + 1$  pike bölünür.

Eşleşmiş (kapıld) piklerin kapling sabitleri (J) aynıdır. Kapling sabitlerinin kıyaslanması kompleks spektrumların analizine yardımcı olur.

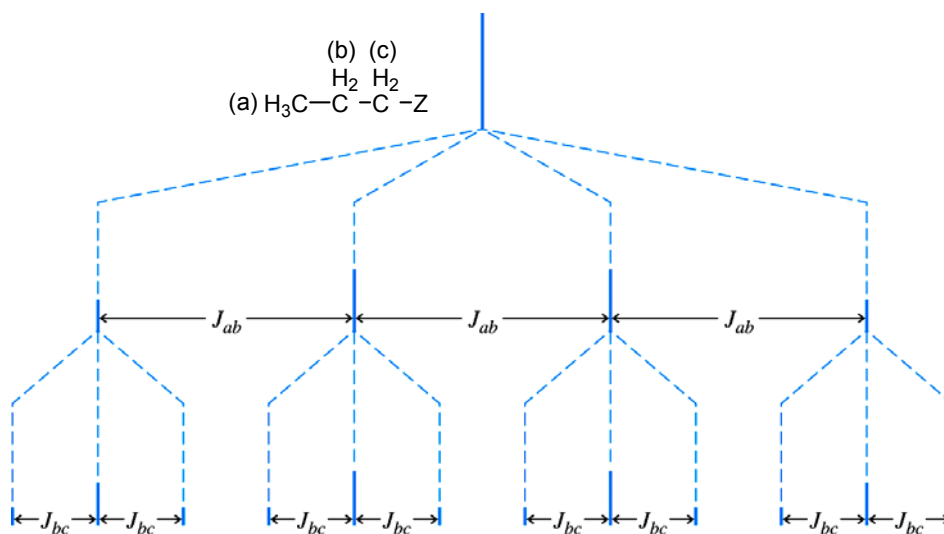
Çeşitli faktörler NMR spektrumların analizini zorlaştırır: pikler üst üste düşebilir. Spin-spin kapling aralığı geniş olabilir (>3 bağ).

Aromatik gruptaki splitting paternleri karmaşık olabilir: Örneğin, bir monosüstitüe aromatik halka bir tekli (singlet) pik görünümünde olabileceği gibi kompleks pikler şeklide de gözlenebilir.

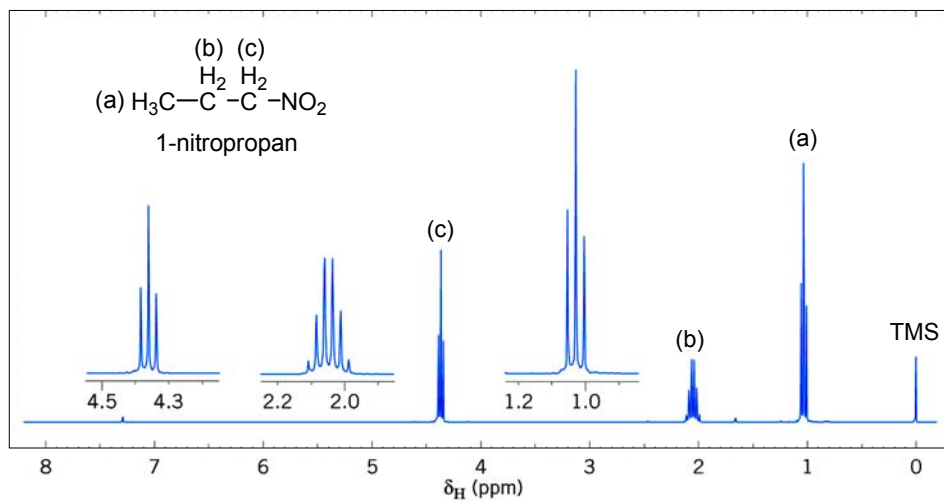


Belirli bir protonlar takımı, farklı iki takım bitişik protonlar tarafından bölündüğünde çok karmaşık splitting paternleri gözlenir. Örneğin, aşağıdaki sistemde  $H_b$  protonları, iki farklı hidrojen takımı ( $H_a$  ve  $H_c$ ) tarafından bölünür.

- Teorik olarak  $H_b$  bir kuartetlerin tripletine (12 pik) bölünmelidir; fakat bu durum nadiren gözlenebilir.
- 1-nitropropanın spektrumunda  $H_b$ 'nin sadece 6 pike bölündüğü görülür.

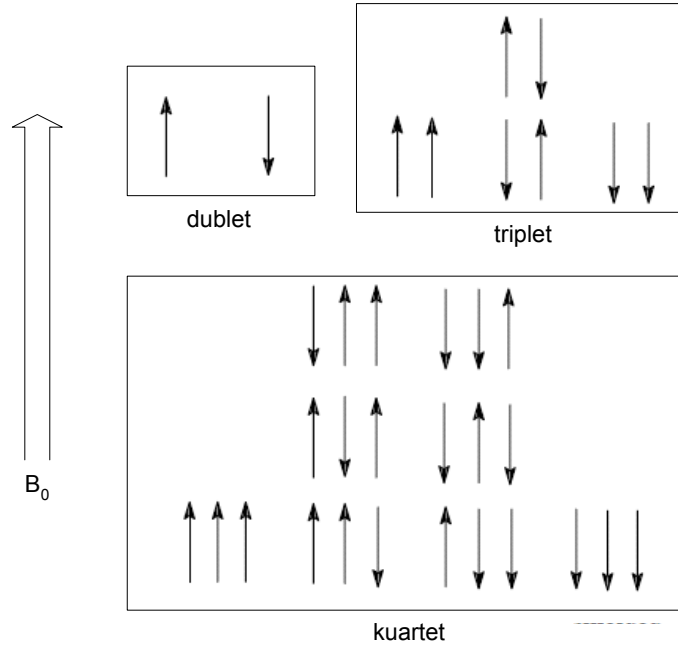


<http://higheredbcs.wiley.com/legacy/college/solomons/0471417998/ppt/ch09>



<http://higheredbcs.wiley.com/legacy/college/solomons/0471417998/ppt/ch09>

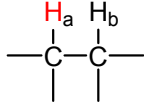
Proton ve C-13 NMR spektroskopide spin-spin splitting şekilleri, örnek gruplar ve açıklamaları aşağıda gösterilmiştir.



*Proton NMR ve C-13 NMR spektroskopide spin-spin splitting şekilleri*

**Proton ve C-13 NMR Spektroskopide Spin-Spin Splitting Veren  
Örnek Gruplar ve Açıklamaları**

**<sup>1</sup>H NMR'da dublet**

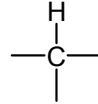


H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> ile eşleşir

H<sub>b</sub>, B<sub>0</sub>'a paralel veya anti-paraleldir

sonuç: H<sub>a</sub> → split → 1:1 dublet pik

**<sup>13</sup>C NMR'da dublet**

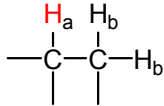


C, H ile eşleşir

H, B<sub>0</sub>'a paralel veya anti-paraleldir

sonuç: C → split → 1:1 dublet pik

**<sup>1</sup>H NMR'da triplet**

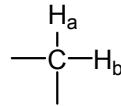


H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> ve H<sub>b</sub> ile eşleşir

H<sub>b</sub>'lerin ikisi de, B<sub>0</sub>'a paralel veya anti-paraleldir; veya, biri paralel, diğeri anti-paraleldir

sonuç: H<sub>a</sub> → split → 1:2:1 triplet pik

**<sup>13</sup>C NMR'da triplet**

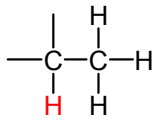


C, H<sub>a</sub> ve H<sub>b</sub> ile eşleşir

H<sub>a</sub> ve H<sub>b</sub>, B<sub>0</sub>'a paralel veya anti-paraleldir; veya, biri paralel, diğeri anti-paraleldir

sonuç: C → split → 1:2:1 triplet pik

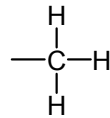
**<sup>1</sup>H NMR'da kuartet**



proton → split → n+1 → 1:3:3:1 kuartet

n = ≠ komşu hidrojenler

**<sup>13</sup>C NMR'da kuartet**



karbon → split → n+1 → 1:3:3:1 kuartet

n = ≠ komşu hidrojenler

### **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.

Bir sinyal n tane eşdeğer proton tarafında bölünürse, n+1 pike ayrılır; kapling sabiti J (Hz)'dir.

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

- Eşdeğer protonlar birbirleriyle eşleşmezler (veya birbirlerini bölmezler).
- Aynı karbona bağlı protonlar eşdeğer değillerse birbirlerini bölerler.
- Bitişik karbonlardaki protonlar normal olarak eşleşirler.
- Birbirinde 4 veya daha fazla bağla ayrılmış protonlar eşleşmezler.

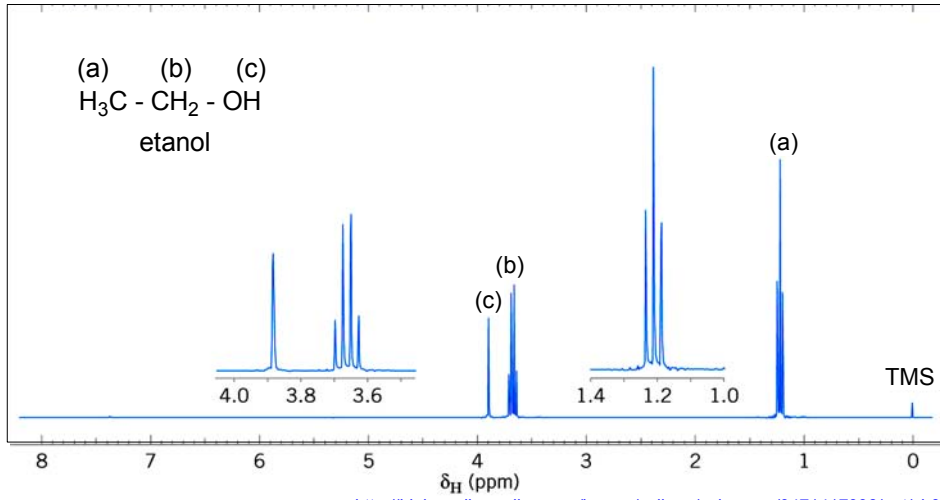
## SPİN DEKAPLİNG; KİMYASAL YER DEĞİŞTİRME

NMR spektrometre bir kamera gibidir; hızlı prosesleri algılar; bulanıklaşma olduğunda sadece değişikliklerin bir ortalaması görüntülenir.

### ÖRNEK

#### Etenol

Çok saf etanolün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu alındığında hidroksil protonu, bitişiğindeki iki hidrojen nedeniyle bir triplete bölünür. Oysa çok saf olmayan etanolün spektrumunda hidroksil protonu bir singlettir. Saf olmayan etanol asit ve baz safsızlıklar içerir; bunlar, hidroksil protonlarının yer değiştirmelerini katalizlerler. Çok hızlı gerçekleşen yer değiştirmeler nedeniyle de bitiştirte  $\text{CH}_2$  grubuna kapling olayı gözlenemez. Bu olaya spin-dekapling (veya spin-eşleşmenin bozulması) denilmektedir.



<http://higheredbcs.wiley.com/legacy/college/solomons/0471417998/ppt/ch09>

Spin dekapling, alkoller, aminler ve karboksilik asitlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında görülür. Oksijen veya nitrojene bağlı proton, hızlı yer değiştirme prosesi nedeniyle bir singlet olarak görüntülenir.



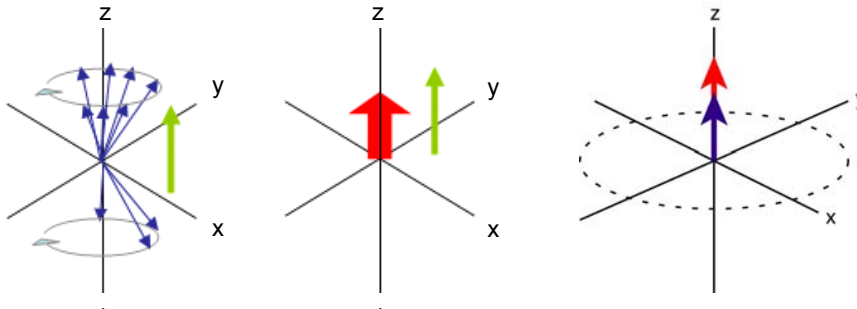
## RELAKSASYON

Radyo frekansı (RF) dalgaları kesildiğinde çekirdekler buldukları seviyeden eski denge hallerine dönerler; bu sırada absorbladıkları enerjiyi çevrelerine verirler. Relaksasyon, üst enerji seviyesinde veya uyarılmış spin halinde bulunan bir çekirdeğin kendi düşük enerjili haline dönmesi olayıdır. Uygulanan alan kaldırıldığında, yönlendirilmiş protonların önceki durumlarına dönmeleri için gereken zaman relaksasyon zamanı olarak tanımlanır.

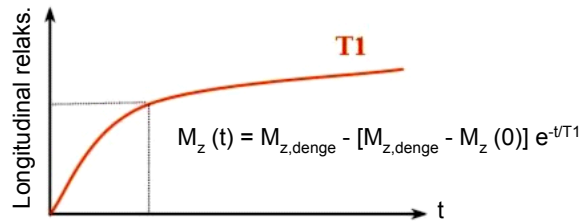
### (a) Longitudinal Relaksasyon, T1 (Spin-Lattice Relaksasyon)

Spin-lattice relaksasyona longitudinal (boylamasına) veya z-yönünde relaksasyon da denir; magnetik alanda a ve b spin hallerinin kurulma (veya dağılma) prosesinin normal Gaussian dağılımına uygun olmasını gösterir. Çekirdekler yüksek enerji halinden düşük enerji haline geçerken enerjilerini çevrelerindeki çekirdeklere verirler. Geri dönüş hızı eksponensiyel bir işlemdir. Sonuç magnetizasyon vektörünün z yönündeki konumuna dönmeleridir; geri dönüş, orijinal değer %63 kadardır.

Relaxation zamanı, nükleer çekirdeğin denge haline dönüş hızını tanımlar.



<http://www.cardiff.ac.uk/biosci/researchsites/emric/basics.html>  
<http://mrsi.stanford.edu/~brian/bloch/>

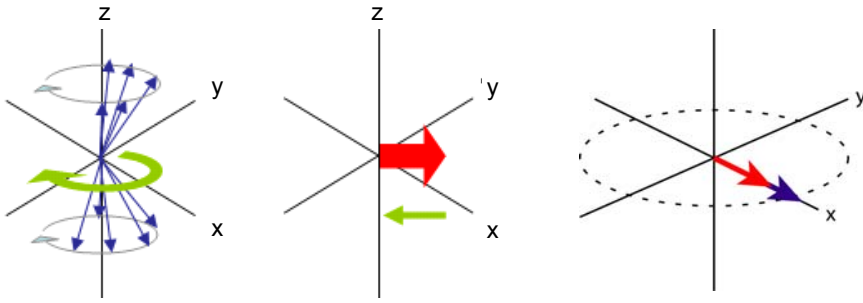


[http://en.wikipedia.org/wiki/Spin%E2%80%99s\\_lattice\\_relaxation](http://en.wikipedia.org/wiki/Spin%E2%80%99s_lattice_relaxation)

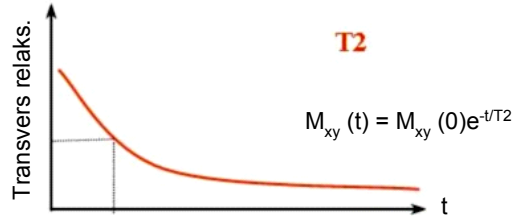
T1 veya longitudinal relaksasyon eğrisi

### (b) Transvers Relaksasyon, T<sub>2</sub> (Spin-Spin Relaksasyon)

Spin-spin relaksasyona transvers veya x-y düzleminde relaksasyon da denir; çekirdekler arasındaki faz uyumu kaybedir; çekirdeğin faz uyumunu kaybederek z eksenini etrafında rastgele bir düzene dönmesi işlemidir. Spin-spin veya transvers relaksasyon zamanı, sinyal bölünme hızını tanımlar. Hızlı relaksasyon şeklindedir; spinler faz dışına çıkar-lar; XY düzlemindeki sonuç magnetizasyon vektörü, orijinal değerlerin %37'si gibi bir değere düşer.  $T_2 \leq T_1$



<http://www.cardiff.ac.uk/biosci/researchsites/emrc/basics.html>  
<http://mrsrl.stanford.edu/~brian/bloch/>

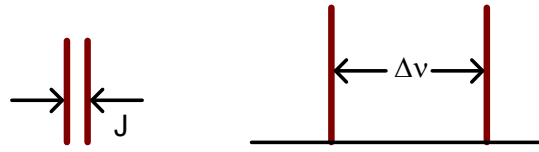


*T<sub>2</sub> Relaksasyon eğrisi*

## BİRİNCİ VE İKİNCİDERECE SPEKTRUMLAR

### Birinci Derece Spektrumlar

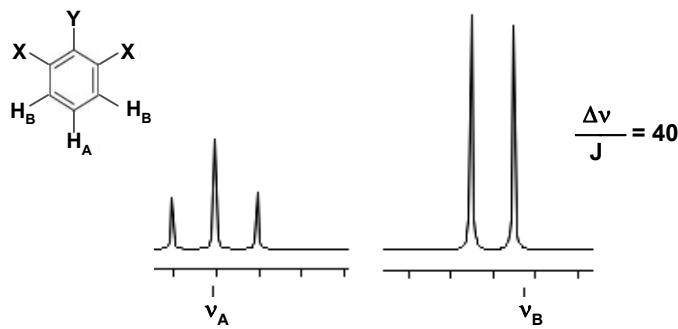
Sinyaller birbirinden uzaktadır, n+1 kuralının uygulandığı spektrumlardır; bu spektrumlarda, iki grup proton arasındaki kimyasal kaymalardaki fark (Hz) büyüktür.  $\Delta\nu/J$  büyük olduğunda sistem zayıf-kapıldır



*zayıf kapling;  $\Delta\nu/J$  büyüktür*

Birinci-derece spektrumlar, çekirdeklerin etkileşen grupları arasındaki kimyasal kaymanın, kapling (eşleşme) sabiti J ye göre büyük olduğu spektrumlardır. Tam birinci derece davranış  $\Delta\nu/J$  nın 20'den büyük olmasıyla gerçekleşir; çoğu zaman  $\Delta\nu/J$  oranınının 10'dan küçük olduğu koşullarda çalışılır.

Örneğin, tipik bir aromatik bileşiğin spektrumu bir birinci-derece bir spektrumudur;  $\Delta\nu/J = 40$



<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/chem605/index.htm>

## İkinci Derece Spektrumlar

Bazı spektrumlarda n+1 kuralının kullanılması yeterli olmaz, spektrumun açıklanabilmesi için bazı gelişmiş analiz teknikleri gerekir; bu tip spektrumlar ikinci derece spektrumlardır. Bunlarda iki grup proton arasındaki kimyasal kaymalar J'deki büyüklüğe yakındır:  $\Delta\nu/J$  küçük olduğunda sistem kuvvetli-kaplıdır.

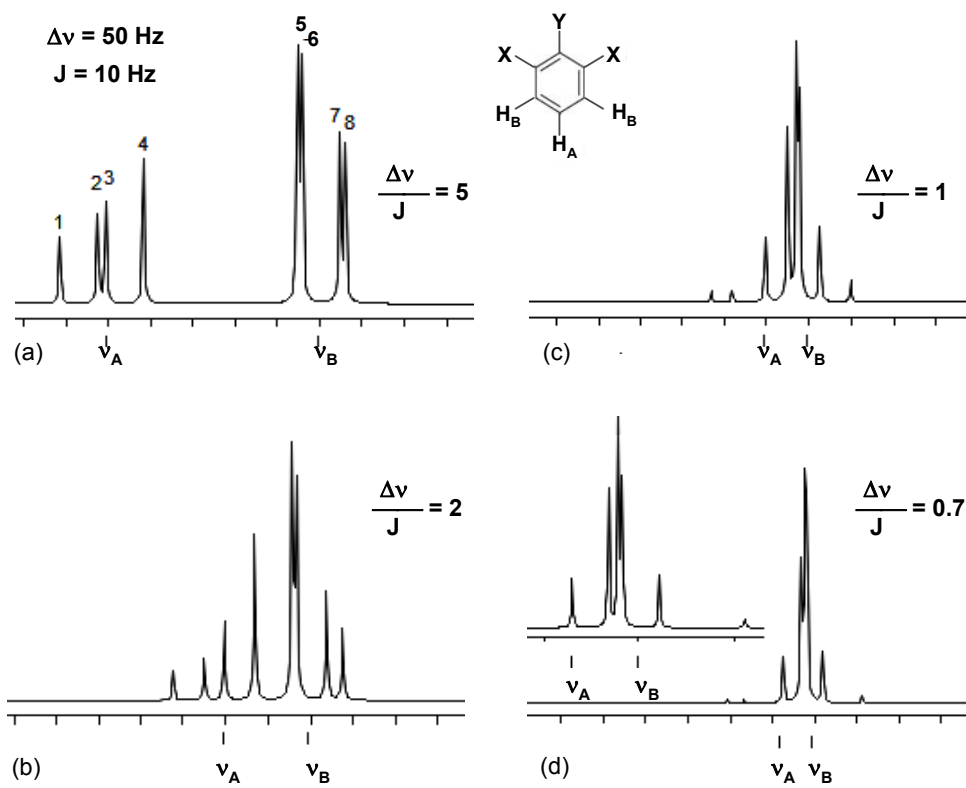


*Kuvvetli kaplıing;  $\Delta\nu/J$  küçüktür*

İkinci-derece NMR spektrumlarında J değişmediği halde,  $\Delta\nu$  artan magnetik alanla yükselir.  $\Delta\nu/J$  nin 7'den küçük olması durumunda birinci derece spektrumlar 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 harcayarak büyürler, ve tabii bu durumda grup piklerinin simetrisi de bozulur.

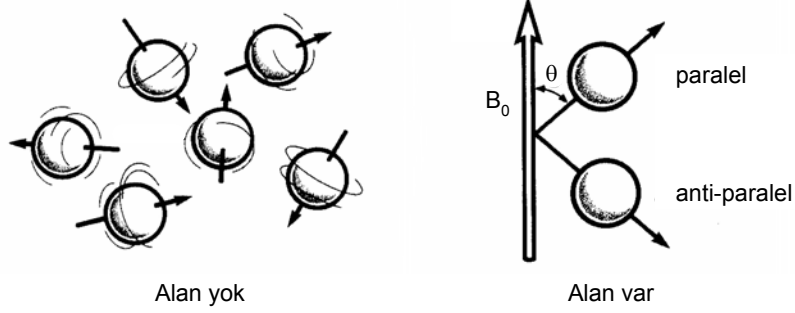
İkinci derece spektrumlar J değerlerinin kıyaslamasına dayanan geleneksel metotlarla analizlenemez. Bazı basit paternler deneyimli kişilerce anlaşılabilir ve tanımlanabilirse de, çok kompleks spin sistemleri ancak spektral simülasyon programlarıyla aydınlatılabilir; örneğin, tahmin edilen çeşitli J değerleri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

Örneğin, yukarıdaki aromaik bileşik için,  $\Delta\nu/J$ 'nin azalan değerlerinde (a, b, c, d) birinci derece spektrumun, ikinci derece spektrumlara dönüşümü görülmektedir.



## ZEEMAN ETKİSİ

Çekirdekler (spinli) bir magnetik alana konulduğunda enerji durumuna uyum olarak sıralanırlar. Bu sıralanmadaki etkiye Zeeman etkisi denilmektedir.



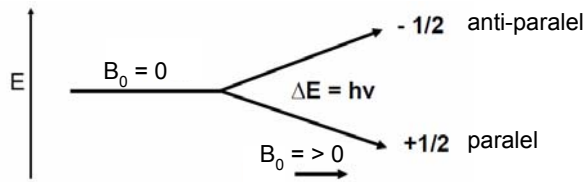
Zeeman etkisi, magnetik momentlerin magnetik alanlara kaplingini açıklayan fiziksel olaydır. Bir dış magnetik alan uygulandığında, keskin spektral hatlar birbirine yakın çok sayıda hatlara bölünür. Bölünmenin nedeni magnetik alanla, magnetik dipol moment (orbital açisal momentle ilişkili) arasındaki etkileşimdir.

Bir spin halinin enerjisi ( $E_1$ ),  $m_1$  ve magnetik alan gücü  $B_0$  ile doğru orantılıdır. Spin hal enerjisi,

$$E_1 = -\mu \cdot B_0 = -\mu_1 B_0 r \frac{h}{2\pi}$$

$I = \frac{1}{2}$  olan bir çekirdek için iki hal arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E = E_{-1/2} - E_{+1/2} = B_0 r \frac{h}{2\pi}$$



## PROTON SPİN DEKAPLİNG

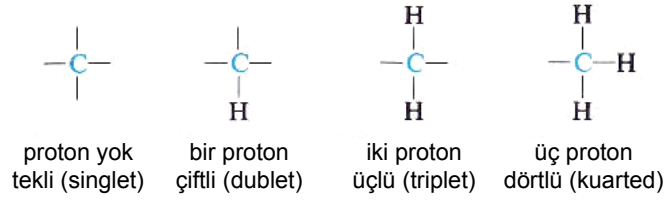
$^{13}\text{C}$ , kendisine bağlı olan ve bitişiğindeki protonlarla eşleşir, bu nedenle spektrumlar çok karmaşıktır. NMR spektrometrede bazı ayarlamalar yapılarak bu tür eşleşmeler (kaplıngler) giderilebilir, böylece, spektrumda her C tipi için tek bir hat bulunur. Bu işleme 'broadband (BB) proton-dekaplıng denir

Proton-dekaplıd 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.

## OFF-REZONANS DEKAPLİNG

İkinci dekaplıng (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 kaplıng gözlenir; fakat C(13)-C-H ve C(13)-C-C-H kaplıngler bulunmaz. Bu tip spektrumlara "proton-kaplıd spektrum" denilmektedir. Her karbon pikindeki sinyallerin sayısından, kaç tane proton bağlı olduğu bilinir.

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



## DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

Proton-dekaplıd metodunda  $^{13}\text{C}$  ve buna bağlı hidrojenler arasındaki spin-spin kaplıng bilgileri kaybolur. Bu bilgiler DEPT yöntemiyle elde edilebilmektedir.

DEPT,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ , ve kvaterner karbonların verdiği  $^{13}\text{C}$  sinyalleri ayırabilen bir enstrümantal tekniktir. Yöntemde,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  aralığını kapsayan bir seri kompleks puls uygulanır; sonuçta,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}$  sinyalleri değişik fazlar gösterirler:

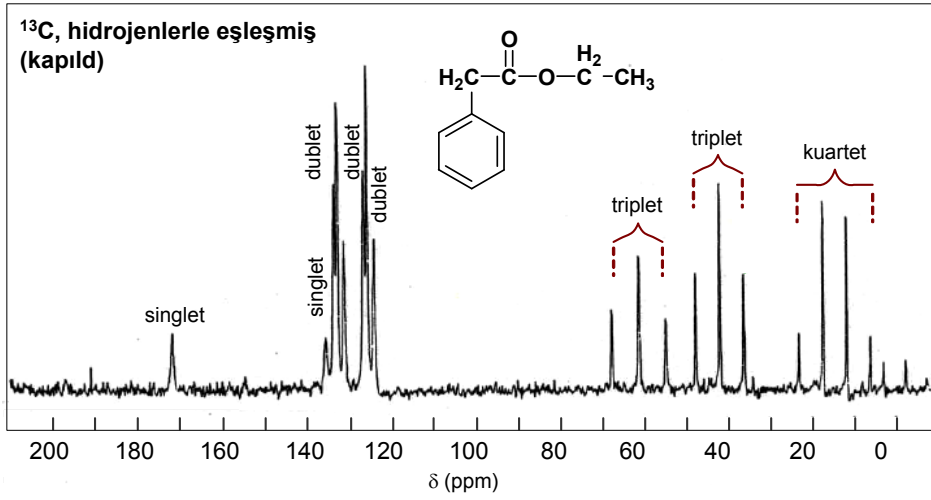
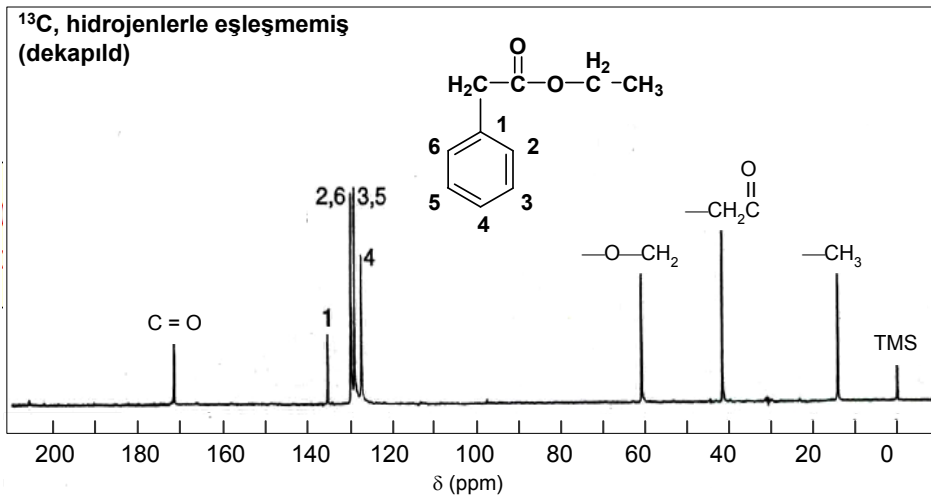
- $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}$  karbonlar pozitif sinyaller olarak kaydedilir.
- $\text{CH}_2$  karbonlar negatif sinyaller olarak kaydedilir.

- Kuvaterner karbonlar DEPT metottda sinyal vermezler.

Normal spektrum tüm karbonları gösterir. Aynı örneğe DEPT metodu uygulandı-  
ğında kuvaterner karbon dışında kalan bir spektrum elde edilir (broad band  
decoupled). Pulslar değiştirilerek CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> ve CH ile ilgili bilgiler toplanır.

## Proton Spin Dekapling

### ÖRNEK: Etil fenilasetat

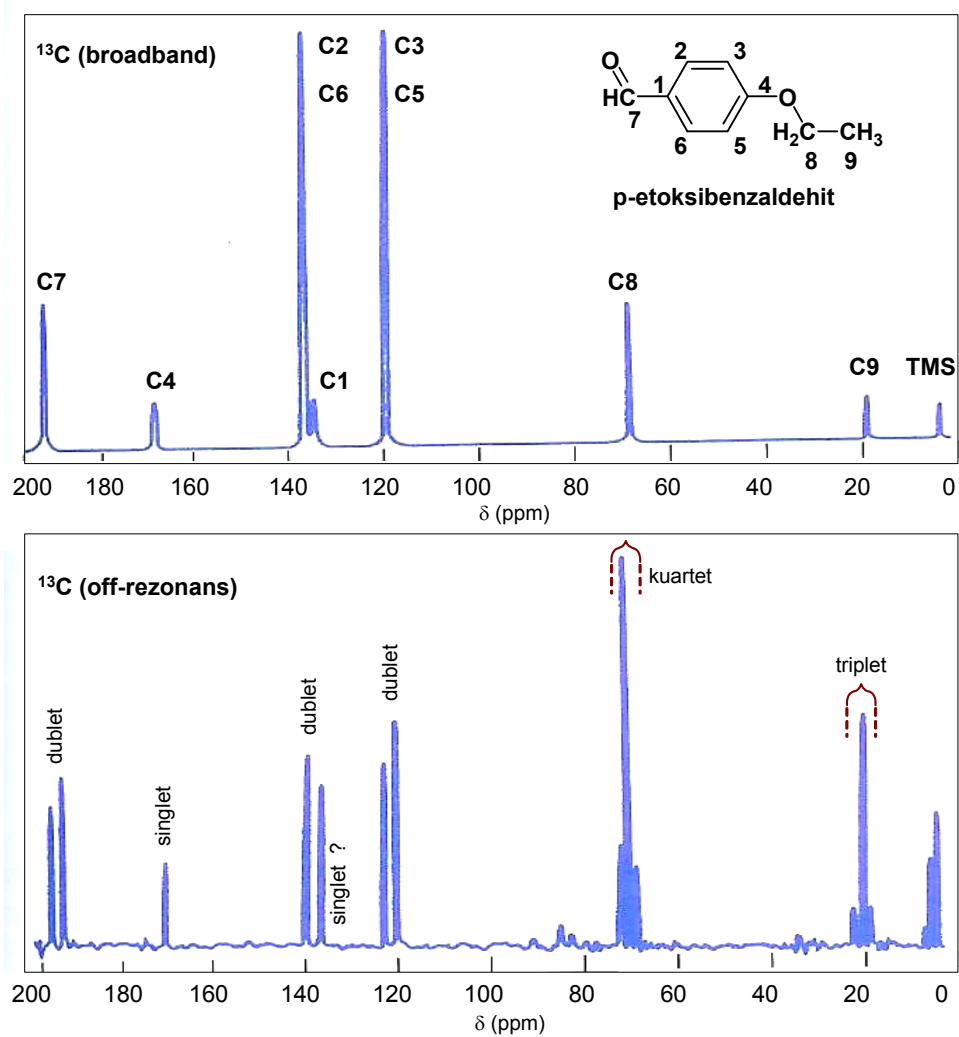




## Off-Rezonans Dekapling

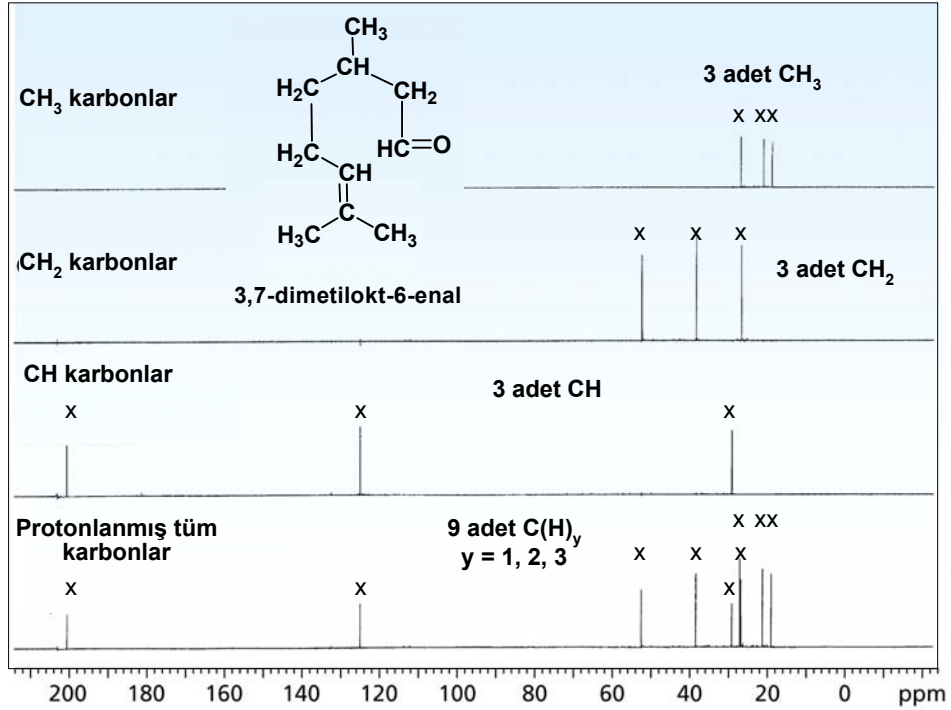
### ÖRNEK: p-Etoksibenzaldehit

Broadband spektrum ve off-rezonans spektrum

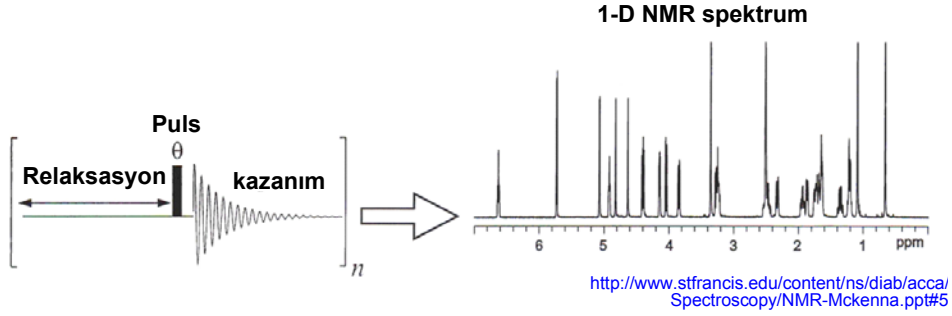


## DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

### ÖRNEK: 3,7-Dimetilokt-6 enal



## NMR İLE KANTİTATİF ANALİZ



NMR spektradaki pik alanları, piki oluşturan çekirdeklerin sayısı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle özel bir maddenin kantitatif analizi için saf kalibrasyon örneklerine gereksinim olmaz. Bir bileşiğin içerdiği gruplardan birinin teşhis edilebilir pikinin diğer grupların pikleri üzerine düşmemesi halinde, bu pikin alanı bileşiğin konsantrasyonunun tayininde doğrudan kullanılabilir; sadece her protona karşı gelen sinyal alanının bilinmesi yeterlidir. Sinyal alanı/proton parametresi, konsantrasyonu bilinen bir iç standartla belirlenir. Solvent olarak bilinen miktarda benzen, sikloheksan, veya su kullanılmış ise, bu bileşikler için tek proton pik alanları istenilen gerekli bilgiyi verir; tabii iç standart pikinin örnek piklerinden herhangi birinin üstüne düşmemesi gerekir. Organik silikon türevleri, proton piklerinin yüksek alanlarda çıkması nedeniyle, kalibrasyonda kullanılan fevkalade maddelerdir.

NMR spektroskopinin kantitatif amaçlarla kullanılması çok pahalı bir cihaz olmasından dolayı fazla yaygınlaşmamıştır. Ayrıca, örneğin kompleks yapısı arttıkça rezonans piklerinin üst üste düşme olasılığı da artar. NMR ile yapılabilen analizler, diğer yöntemlerle de yapılabilecek analizlerdir.

Kantitatif NMR yöntemindeki önemli problemlerden biri doygunluk etkisinin yarattığı sorundur. Önce de değinildiği gibi, NMR absorpsiyon sinyali, çekirdeğin az sayıdaki fazlasının daha düşük magnetik enerji halinde bulunmasına bağlıdır ve absorpsiyon işlemi ile bu fazlalık giderilir. Taneciklerin relaksasyon zamanı, kaynağın gücü ve spektrumun tarama hızına bağlı olarak fazlalığın giderilmesi

absorbsiyon şiddetini oldukça etkiler veya etkilemeyebilir. Kantitatif analizde, bu değişkenlerin kontrol edilmesiyle doaygunluktan kaynaklanan hatalardan kaçınılması gerekir.

### **Çok Bileşimli Karışımların Analizi**

Çok bileşimli karışımların analizi için bazı yöntemler geliştirilmiştir. Örneğin, Hollis aspirin, fenasetin, ve kafein gibi ticari ağı kesici preparatların analizi için bir yöntem hazırlamıştır. İşlem 20 dakikada ve %1-3 relatif hata aralığında yapılabilmektedir. Chamberlian'ın bulduğu bir yöntemle de benzen, heptan, etilen glikol ve su karışımı süratle, %0.5 hassasiyetle analiz edilebilmektedir.

NMR, yiyecekler, kağıt (ve hamuru) ve zirai ürünlerde su analizinde kullanılır; bu maddelerdeki su tek bir kantitatif pik verebilecek kadar hareketlidir.

### **Elementel Analiz**

NMR spektroskopisi bir örnekteki bir magnetik çekirdeğin toplam konsantrasyonunu tayin etmekte kullanılabilir. Jungnickel ve Forbes, çeşitli organik bileşiklerin NMR şiddetlerini inceleyerek organik karışımlardaki toplam hidrojenin doğru olarak saptamışlardır. Paulsen ve Cooke, klasik yöntemlerle yapılması çok zor olan flüörür tayini için, F-19 rezonansının bu elementin bir organik bileşikteki kantitatif tayininde kullanılabileceğini kanıtlamıştır. Kantitatif çalışmalarda düşük-rezoluzyonlu veya "geniş hatlı" bir spektrometre kullanılır.

### **Proton Dışındaki İzotoplarla Çalışma**

Tablo-2'de protondan başka, magnetik momenti olan ve magnetik rezonans tekniği ile çalışılabilecek bazı çekirdekler daha vardır. Magnetik momentleri olan 100'den fazla izotop bulunmasına karşın bunlardan ancak çok azında rezonans davranışı saptanabilmiştir.

### **Fluor**

Fluorun atom numarası 19, spin kuvantum sayısı 1/2 ve magnetik momenti 2.6285 nükleer magnetondur. Bu özellikleriyle fluorun rezonans frekansı, benzer alanlarda, protonunkinden sadece biraz düşüktür; 14092 gausta H için 60, F için 56.5 MHz'dir.

Fluor absorpsiyonu da çevre koşullarından etkilenir ve kimyasal kaymalar 300 ppm gibi geniş bir aralığa yayılır, bu değer proton için en fazla 20 ppm'dir. Ayrıca solvent, fluor pikinin konumunu hidrojene kıyasla daha fazla etkiler. Fluor kayması yapısal durum hakkında, protona göre daha az bilgi verir.

### **Fosfor**

Spin numarası 1/2 olan fosfor-31'de kimyasal kaymaları 700 ppm'i aşan keskin NMR pikleri verir. 14092 gaussa  $^{31}\text{P}$  in rezonans frekansı 24.3 MHz'dir. Özellikle biyokimya sahasında, fosfor çekirdeğindeki kimyasal kaymanın yapısal durum ile ilişkisini inceleyen çeşitli çalışmalar vardır.

### **Diğer Çekirdekler**

Son birkaç yıl içinde çeşitli izotoplara uygulanan NMR verilerinde büyük artışlar olmuştur. Üzerinde en çok çalışılan çekirdekler  $^2\text{D}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{109}\text{Ag}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ , ve  $^{207}\text{Pb}$  dur.