

NMR SPEKTROSKOPİSİ

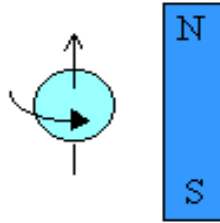
Nükleer Mağnetik Rezonans

NMR

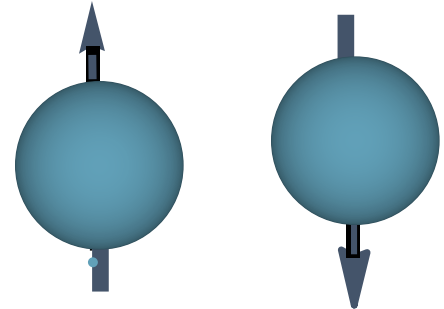
- H ve C atomlarının çevresi hakkında bilgi verir
- Atomların bağlanış sırasını verir
- Stereo kimyasal ilişkileri açıklar

Nükleer Spin ve Rezonans

- Kütleli veya atom sayısı veya her ikisi de tek olan bir atom, kendi etrafında dönerek bir (spin) manyetik moment oluşturur.



- Müsaade edilebilir nükleer spin durumu, spin kuantum sayısı, I , ile verilir.
- Eğer $I = 1/2$, ise iki spin durumu söz konusudur.



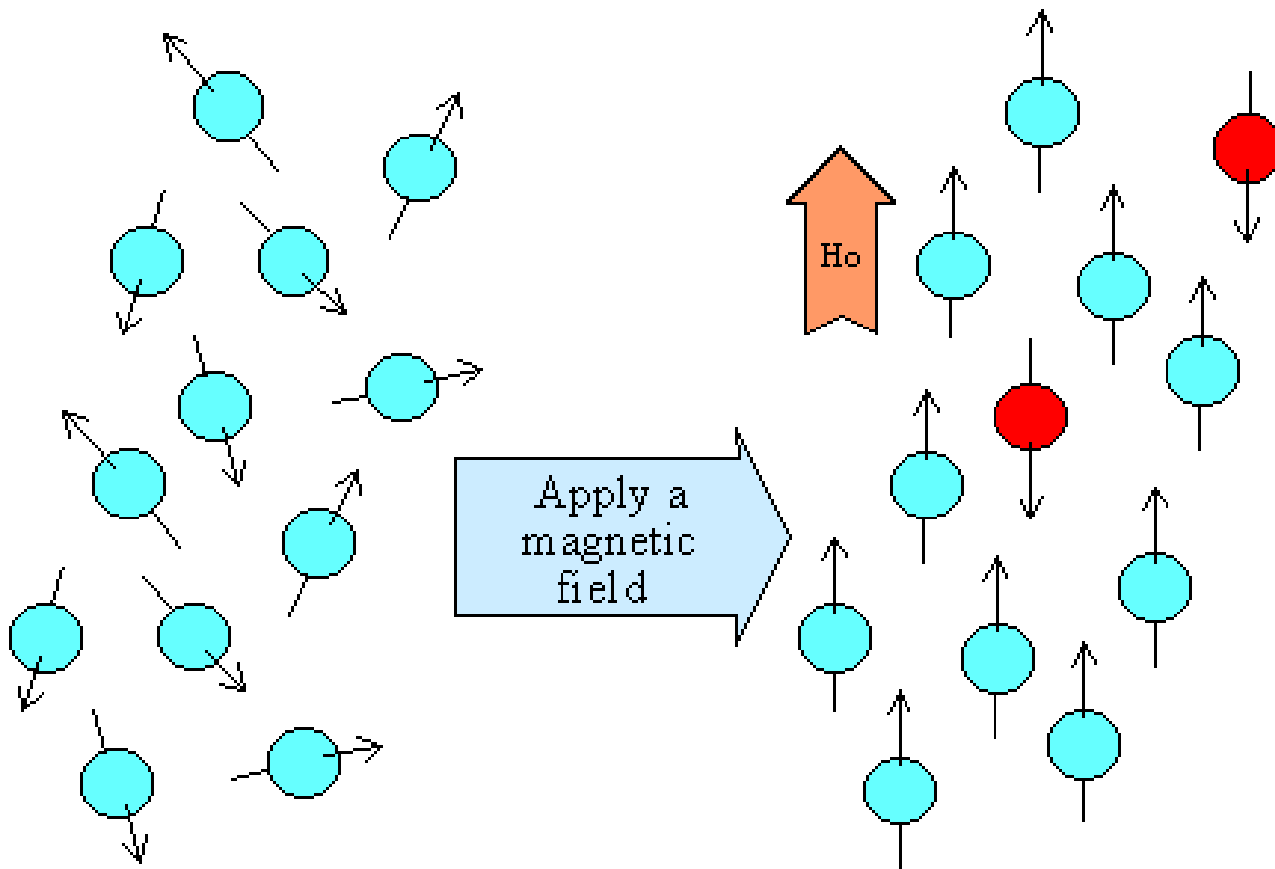
Nükleer Spin ve Rezonans

- Protonun (elektron gibi) spin kuantum sayıları $+1/2$ ve $-1/2$ dir ve bu iki spin durumu arasında bir enerji farkı yoktur.
 - Ancak bir magnetik alana konulursa spin değerleri arasında enerji farkı olur ve bu da elektromagnetik ışımanın absorblanmasına neden olur.

Nükleer spin ve rezonans

- Eğer dönen çekirdek bir manyetik alana konulursa , manyetik moment manyetik alanla etkileşime girer. Bu etkileşim “rezonans” olarak adlandırılır.
- Kuantum mekaniksel hesaplamalara göre manyetik alanda dönme yönü manyetik alana paralel de olabilir, zıt ta.
 - Eğer paralel ise bu düşük enerjili
 - Zıt ise yüksek enerjili halleri gösterir.

Mağnetik alanda dönen çekirdekler



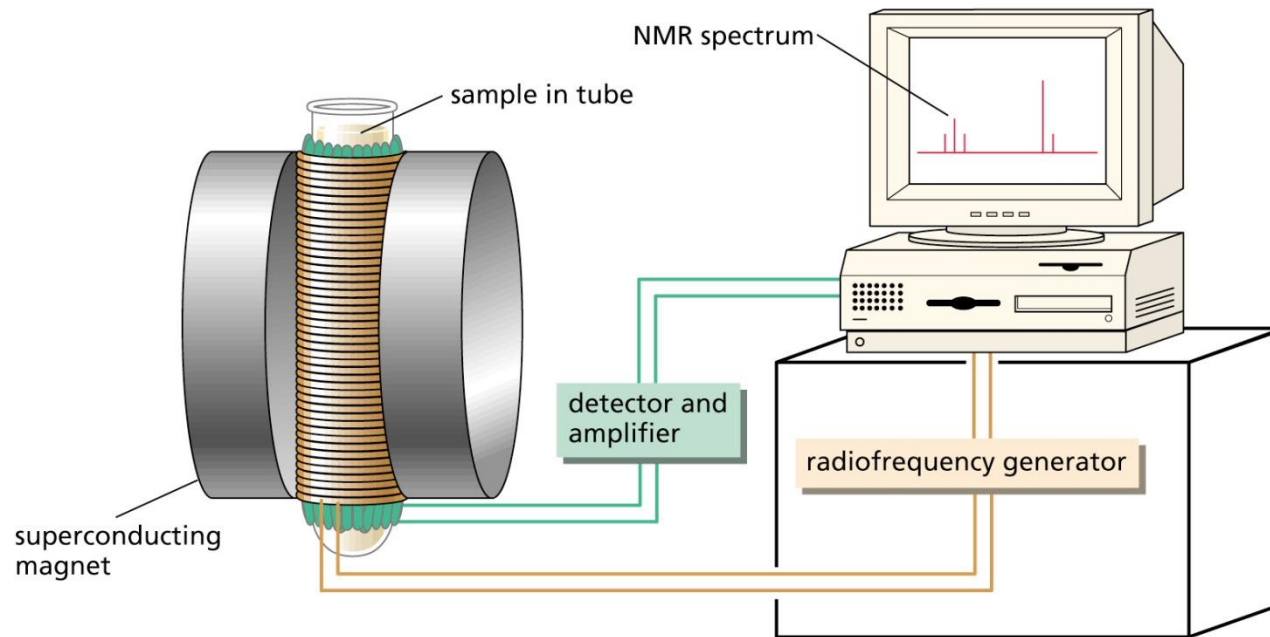
Rezonansa girebilen çekirdekler

- 14.1 T (veya 14,092 G) bir manyetik alan ve 60 MHz radyo frekansı altında bir hidrojen çekirdeği sıçrar.
- Aynı magnetik alan kuvvetinde ve 15 MHz radyo frekansı altında bir ^{13}C çekirdeği sıçrar
- Bunların dışında;
 - ^{19}F , ^{31}P , ^{33}Si ve çift nötron sayısına sahip ^2H , ^{14}N çekirdekleri de bir magnetik alanda rezonansa girer.

NMR Spektrometresi

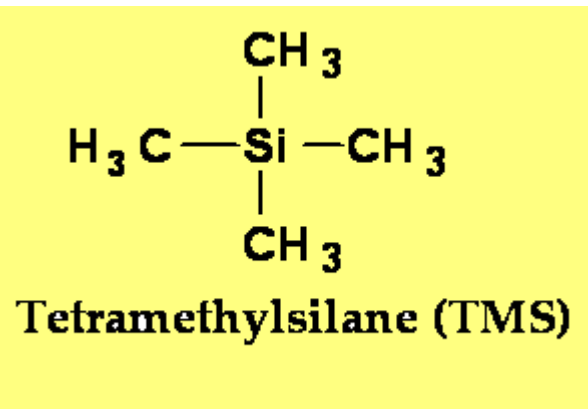
- NMR spektrometresinde bulunan birimler
 - güçlü bir mıknatıs
 - radyo frekans jeneratörü
 - radyo frekans detektörü
 - örnek tüpü
- Örnek CDCl_3 veya D_2O ile çözülür, örnek tüpüne konulur ve ardından manyetik alana konularak dönme sağlanır.

NMR Spektrometresi

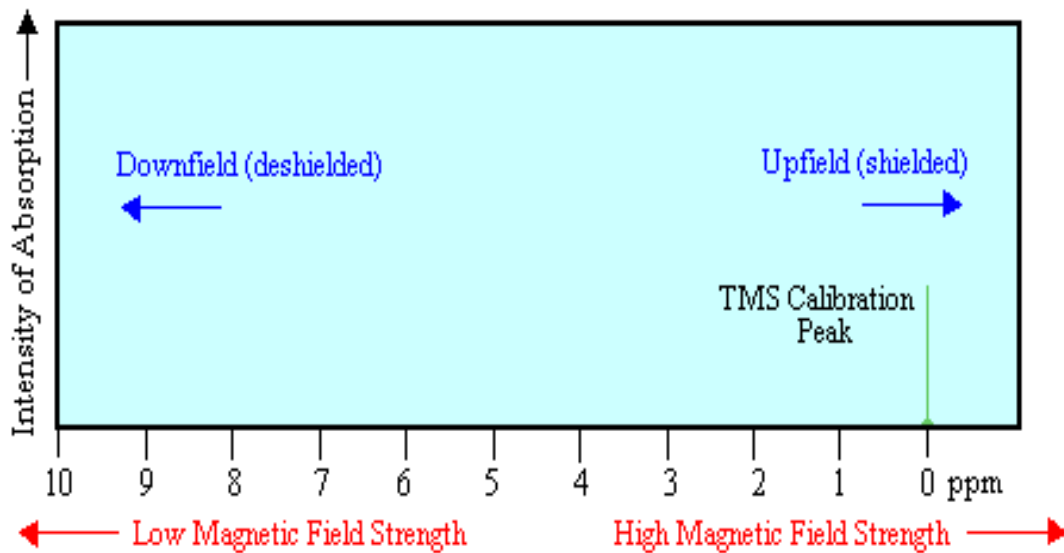


Nükleer Magnetik Rezonans

- Bir çekirdeğin rezonans frekansı bir referansın rezonans frekansına karşılık okunur.
- Bu referans bileşik tüm dünyada kabul gören tetrametilsilan (TMS) dır.



Tipik bir ^1H NMR kağıdı



^1H NMR spektrumundan elde edilecek bilgiler

- Kimyasal kayma

- Protonların çevresi hakkında bilgi verir

- Sinyal sayısı

- Farklı tipteki protonların sayısını verir

- Pik alanı integrasyonu

- Proton sayılarının oranlarını belirtir

- Sinyal şekli

- Protonunun çevresini belirtir

- Sinyaldeki yarılmalar

- Komşu protonların sayısını ve geometrisini verir.

^1H NMR spektrumundan elde edilecek bilgiler

- **Kimyasal kayma**

- Protonların çevresi hakkında bilgi verir

- Sinyal sayısı

- Farklı tipteki protonların sayısını verir

- Pik alanı integrasyonu

- Proton sayılarının oranlarını belirtir

- Sinyal şekli

- Protonunun çevresini belirtir

- Sinyaldeki yarılmalar

- Komşu protonların sayısını ve geometrisini verir.

Kimyasal Kayma

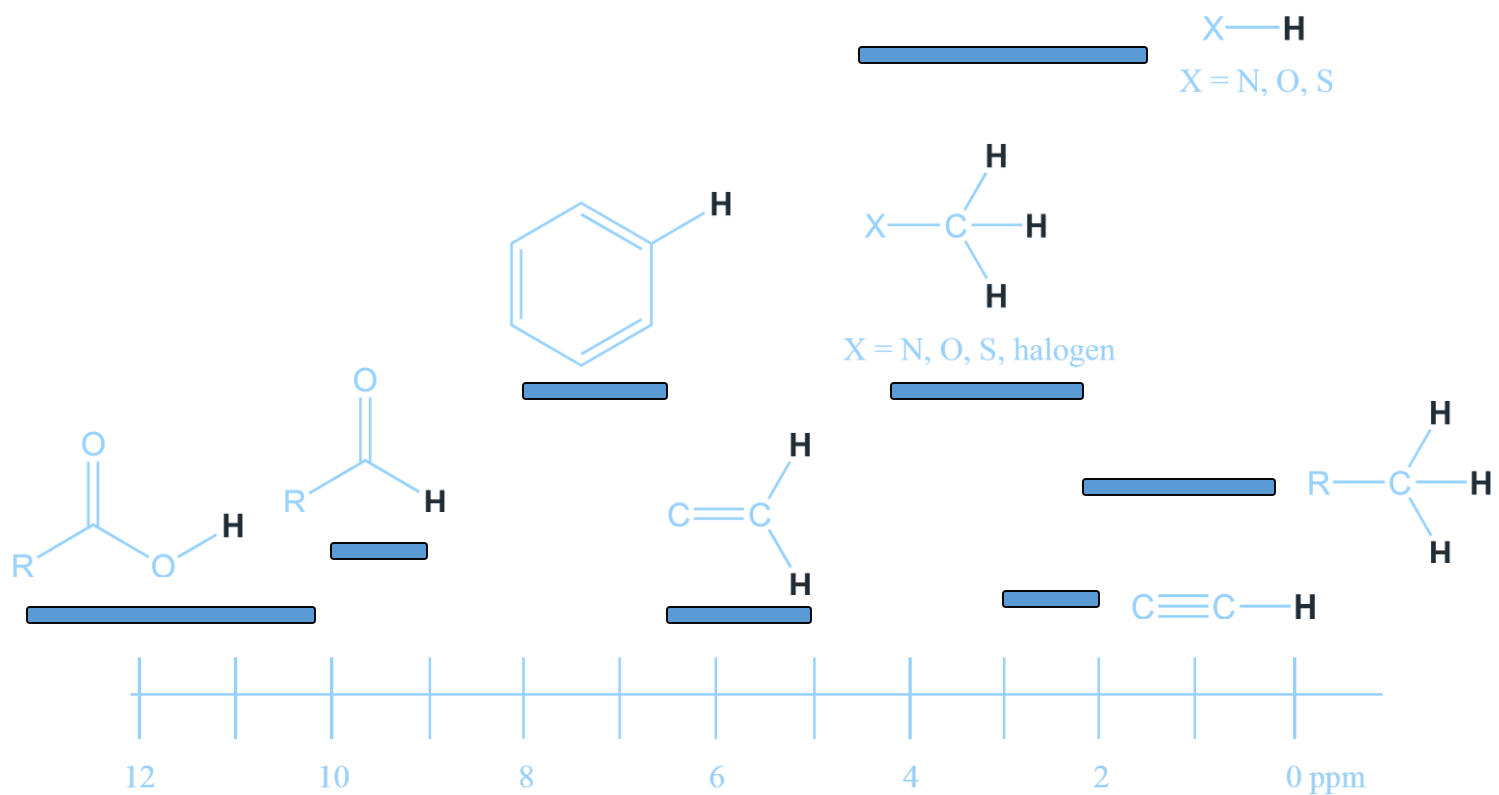
- Komşu çekirdekler , kendileri de döndükleri için kendilerine ait bir manyetik alan ve bir e- bulutu oluştururlar ve komşu çekirdekteki bu elektronlar manyetik alanın etkisini azaltır ve böylece rezonans için daha düşük frekansta bir enerjiye ihtiyaç olur.
 - Bu alan, çekirdeği uygulanan manyetik alana karşı “perdelemiş” (shielded) ve çekirdek te “perdelenmiş” olur.
 - Böylece H çekirdeği tek başına iken uygulanan magnetik alanın tamamını hissedeceken, komşu çekirdekler ve e- bulutu yüzünden yüzünden, daha az hisseder.
- Bir çekirdek eğer e- çeken bir atoma komşu ise etrafındaki e- bulutu azalacağı için daha az “perdelenir” (deshielded) ve sinyal aşağı bölgeye (yüksek δ değeri) kayar.

Önemli!!

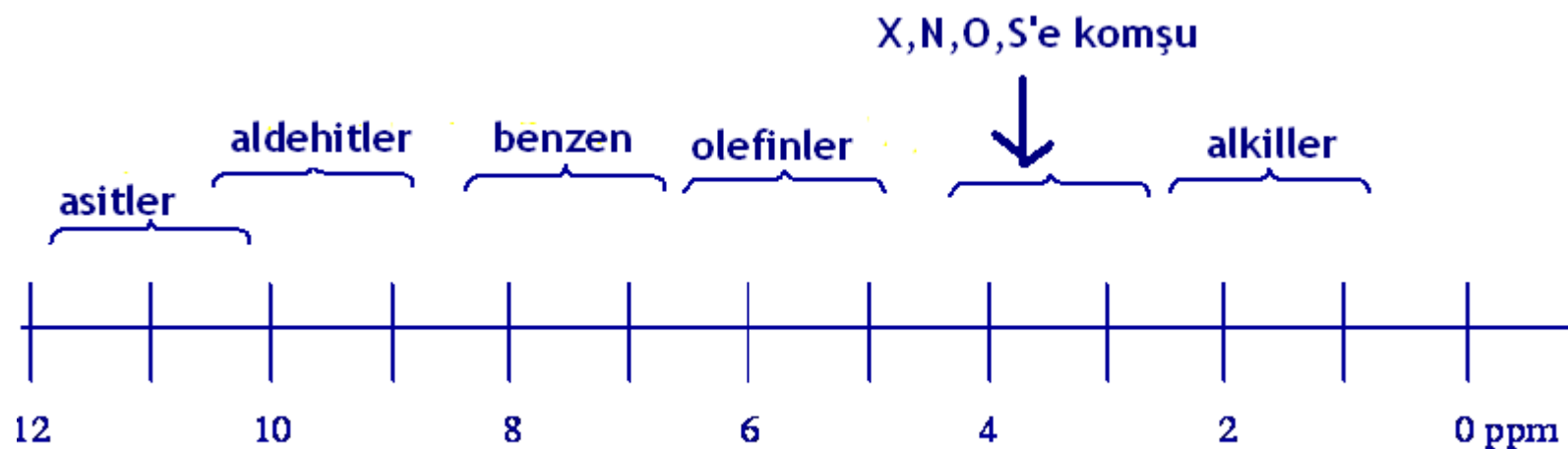
- Kimyasal olarak eşdeğer olan protonlar aynı kimyasal kaymalar gösterir.
- Kimyasal olarak eşdeğer olan protonlar arasında spin-spin yarıлма etkileşimleri gözlenmez.

Kimyasal Kayma: ^1H -NMR

Genel NMR Kaymaları



Genel NMR Kaymaları



- Proton (^1H) 0 - 12 ppm arasında bir kimyasal kaymaya sahiptir.
- Karbon (^{13}C) 1 - 220 ppm arasında bir kimyasal kaymaya sahiptir.

π -bağlarının kimyasal kayma üzerine etkileri

- C-C üçlü bağları bir **asetilenik H** ni gölgeler ve sinyalinin yukarı bölgeye (sağa) yani **daha küçük** δ değerine kaymasına neden olur.
- Karbon-karbon ikili bağları **vinilik H** ni gölgelemez ve sinyalinin aşağı bölgeye (sola) yani **daha büyük** δ değerine kaymasına neden olur.

π -bağlarının kimyasal kayma üzerine etkileri

H çeşidi	İsim	δ
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	asetilenik	2.0 - 3.0
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	vinilik	4.6 - 5.7

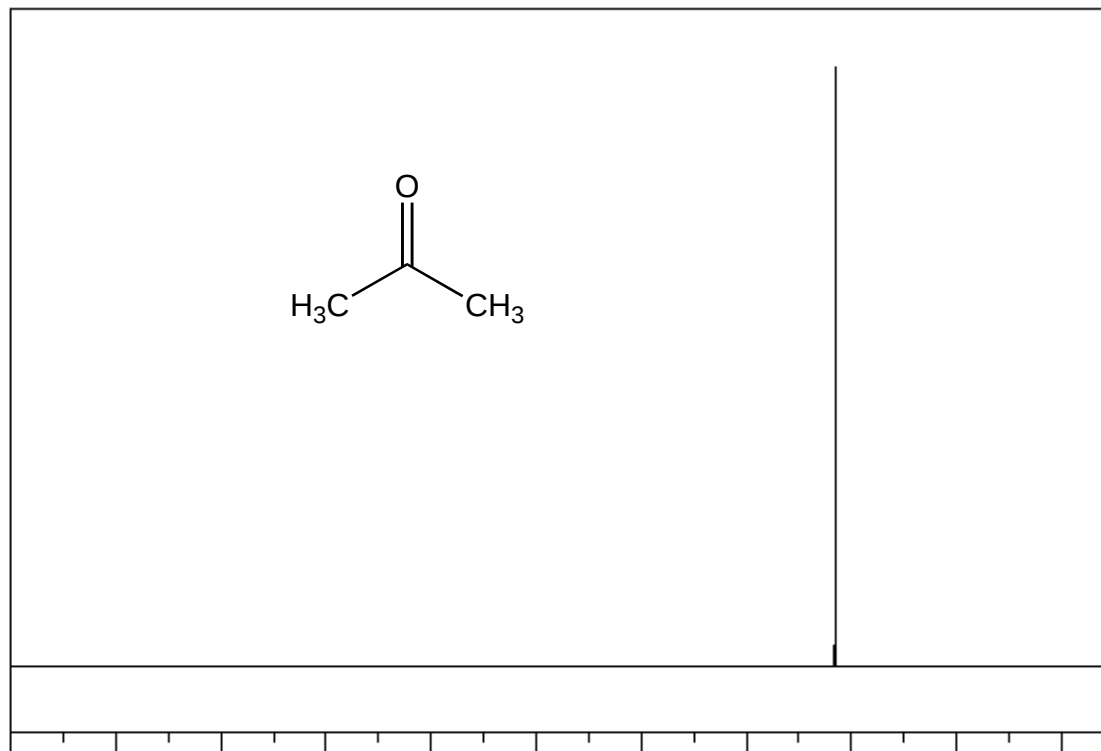
^1H NMR spektrumundan elde edilecek bilgiler

- Kimyasal kayma
 - Protonların çevresi hakkında bilgi verir
- **Sinyal sayısı**
 - Farklı tipteki protonların sayısını verir
- Pik alanı integrasyonu
 - Proton sayılarının oranlarını belirtir
- Sinyal şekli
 - Protonunun çevresini belirtir
- Sinyaldeki yarılmalar
 - Komşu protonların sayısını ve geometrisini verir.

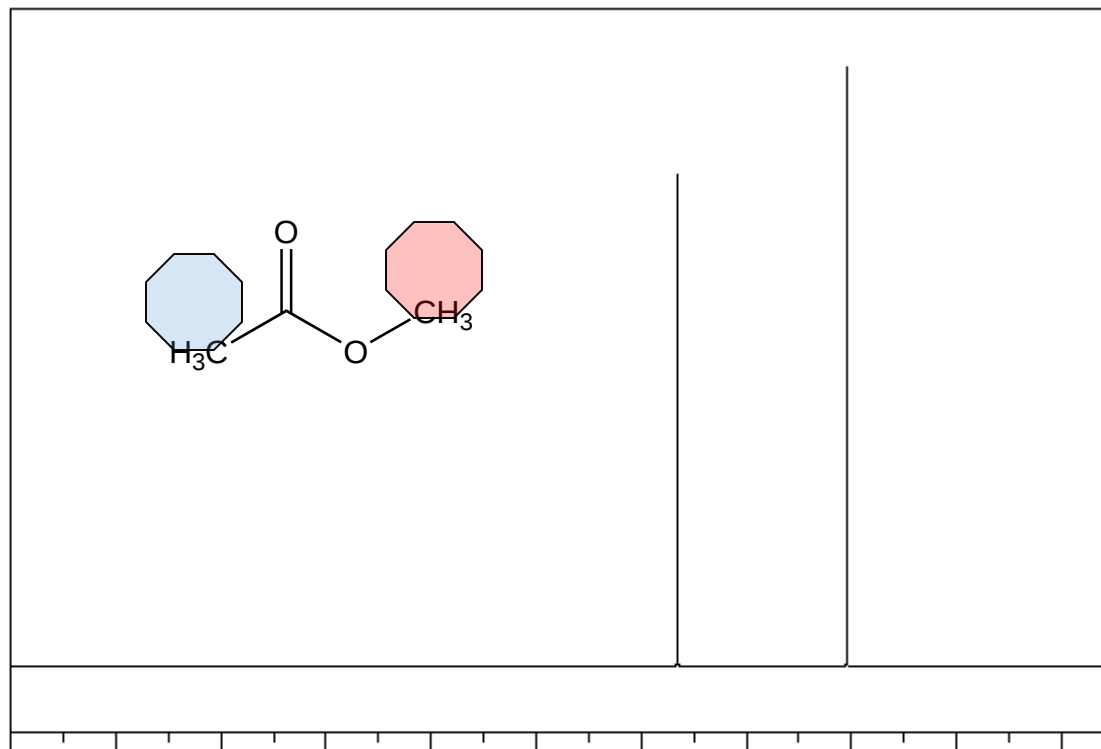
Sinyal sayısı

- Aynı kimyasal çevreye sahip H lar aynı kimyasal kaymaya sahiptir.
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ iki tane NMR sinyali verir
- $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ iki tane NMR sinyali verir.
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ üç tane NMR sinyali verir.

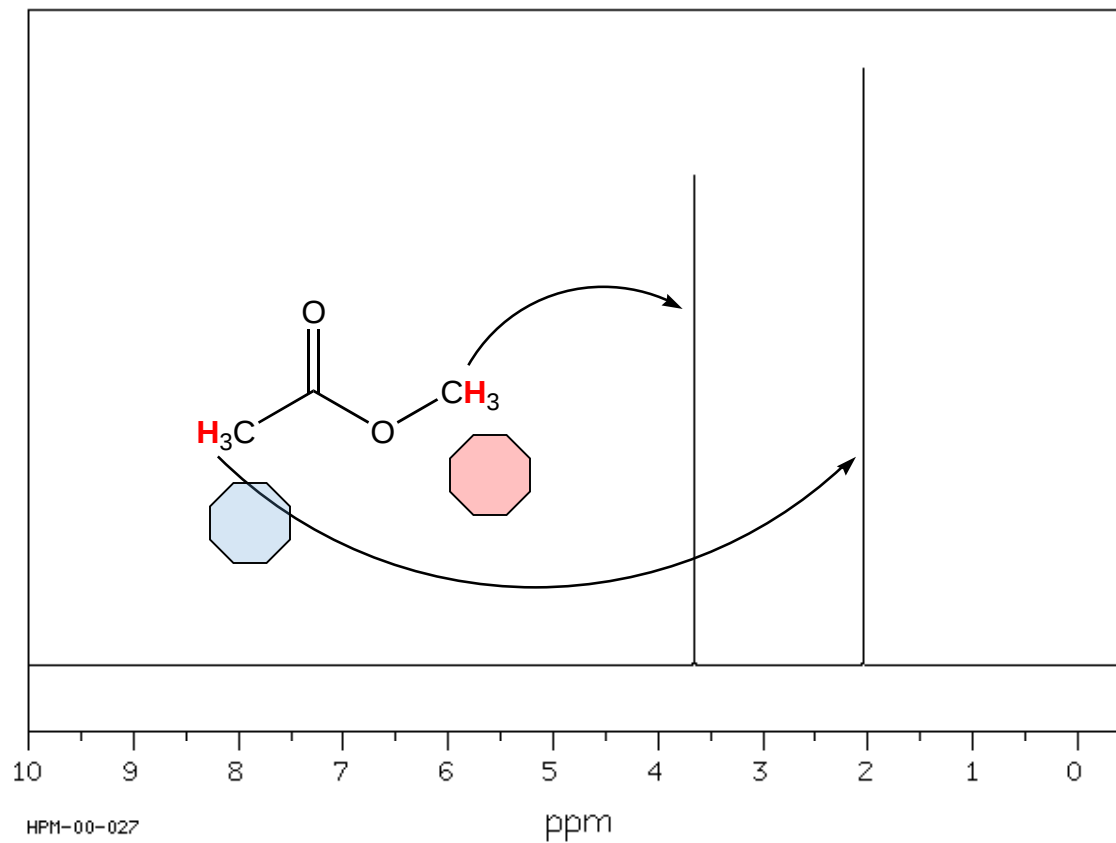
Asetonun ^1H NMR spektrumu



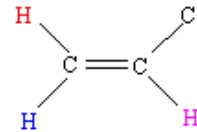
Metil asetat'in ^1H NMR spektrumu



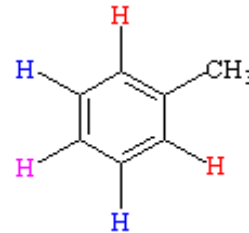
Metil asetat'ın ^1H NMR spektrumu



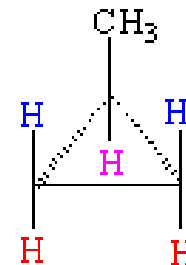
- Vinil klorür 3 tane eşit olmayan H sahip ==> 3 NMR piki



- Toluen 4 farklı H ==> 4 NMR piki



- Metilsiklopropan 4 farklı H ==> 4 NMR piki

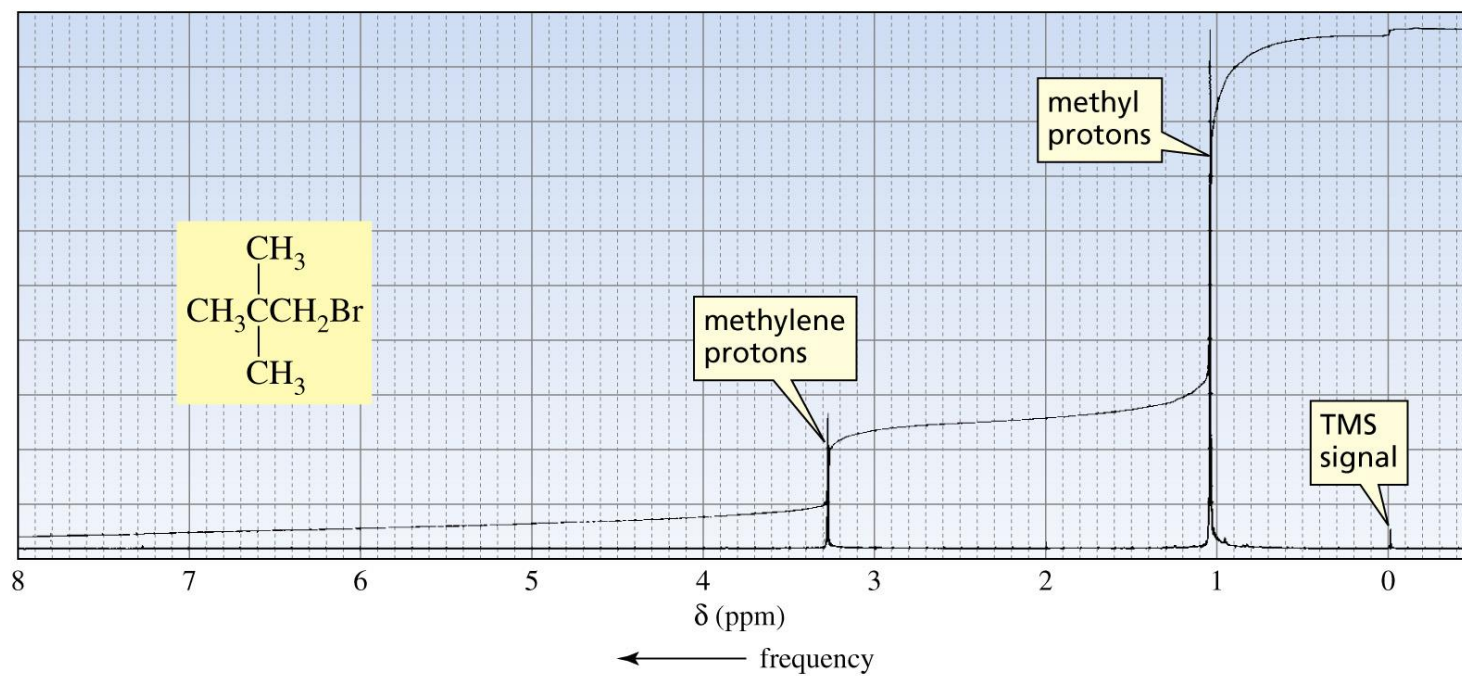


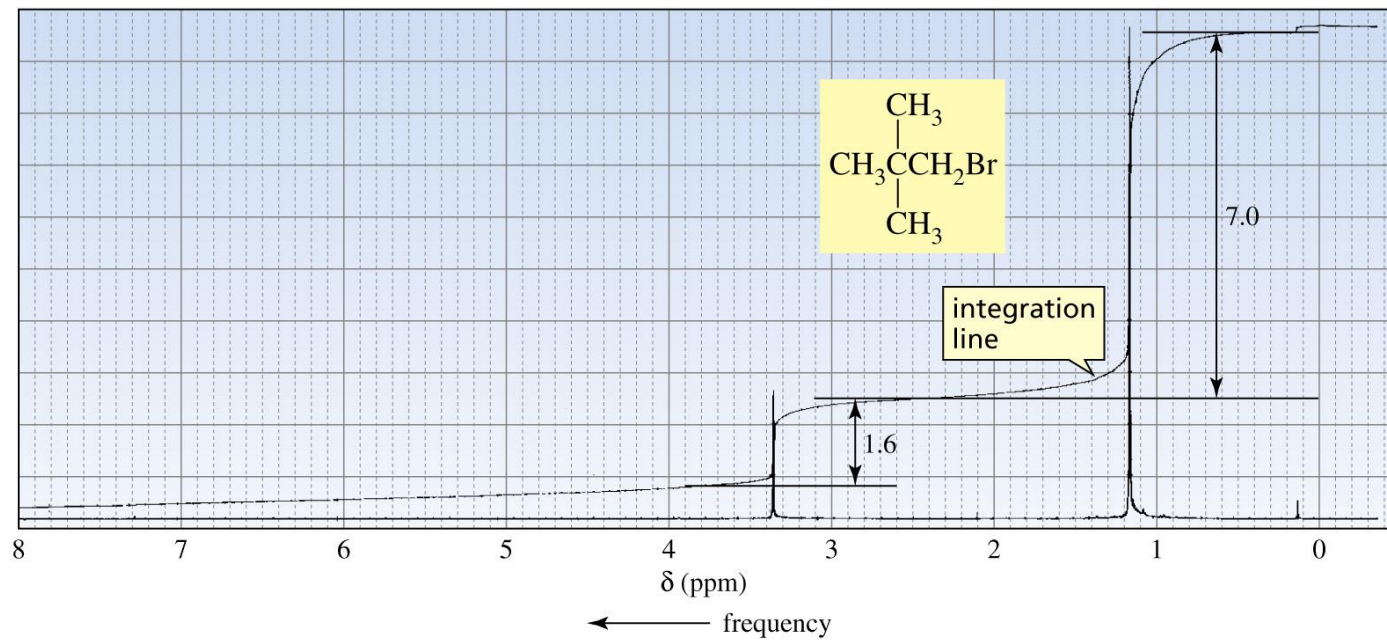
^1H NMR spektrumundan elde edilecek bilgiler

- Kimyasal kayma
 - Protonların çevresi hakkında bilgi verir
- Sinyal sayısı
 - Farklı tipteki protonların sayısını verir
- **Pik alanı integrasyonu**
 - Proton sayılarının oranlarını belirtir
- Sinyal şekli
 - Protonunun çevresini belirtir
- Sinyaldeki yarılmalar
 - Komşu protonların sayısını ve geometrisini verir.

Pik alanları

- NMR pikleri altındaki alanlar doğrudan sinyali alınan protonların sayısını verir.
- Modern cihazlarda pik alanları doğrudan ölçülerek pik üzerine yazılır.



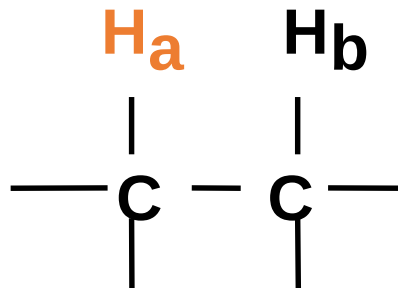


^1H NMR spektrumundan elde edilecek bilgiler

- Kimyasal kayma
 - Protonların çevresi hakkında bilgi verir
- Sinyal sayısı
 - Farklı tipteki protonların sayısını verir
- Pik alanı integrasyonu
 - Proton sayılarının oranlarını belirtir
- Sinyal şekli
 - Protonunun çevresini belirtir
- Sinyaldeki yarılmalar
 - Komşu protonların sayısını ve geometrisini verir.

Sinyal yarılmaması

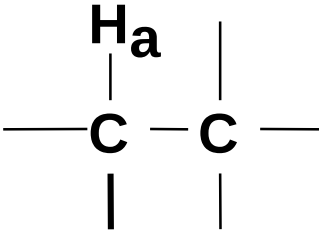
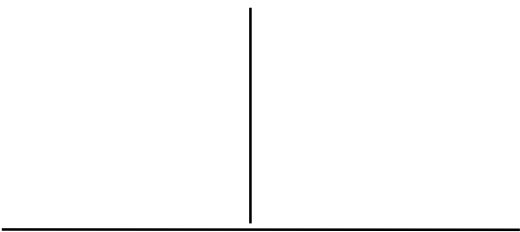
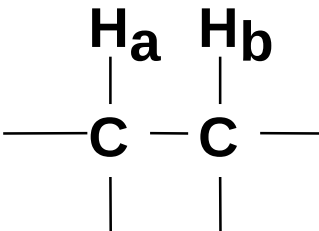
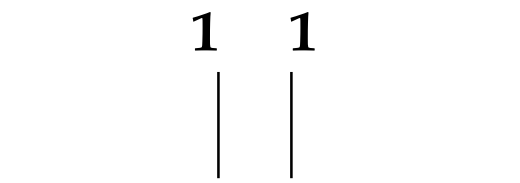
- Bir çekirdeğin kimyasal kayması bir diğerinin dönme hareketi nedeniyle etkilenirse bu ikisi “coupling” etkisindedir.
- Kimyasal olarak aynı olan H arasında “coupling” etkisi gözlenmez
- Aşağıdaki örnekte H_a , H_b nin; H_b de H_a ’nın dönme hareketinden (spin) etkilenir.



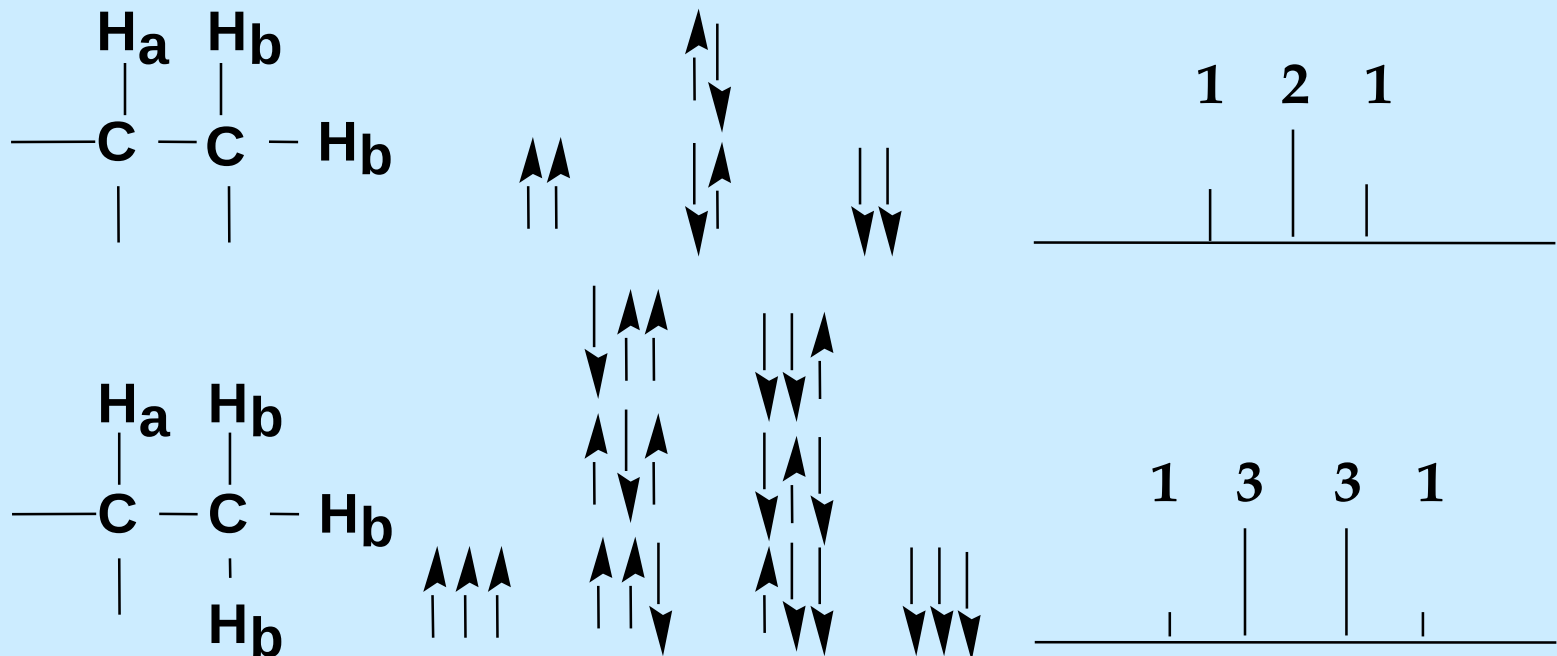
Sinyal yarılmaları ($n + 1$)

- Komşu hidrojenlerin etkisiyle NMR sinyalleri piklere yarılır.
 - Pik: NMR sinyallerinin doublet, triplet, quartet, vb.şekli
- ($n + 1$) kuralı: ^1H NMR sinyalleri komşu hidrojenler tarafından ($n + 1$) tane pike yarılmasına neden olurlar.

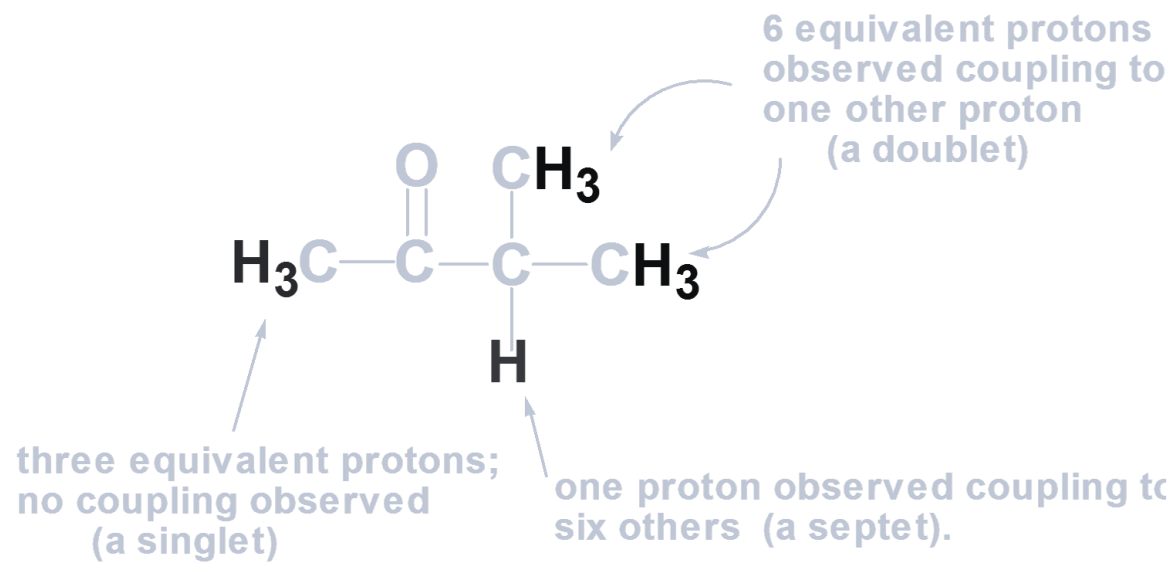
Sinyal yarılməsi

Structure	Spin States of H _b	Signal of H _a
		
		

Sinyal yarılmaları



Örnek

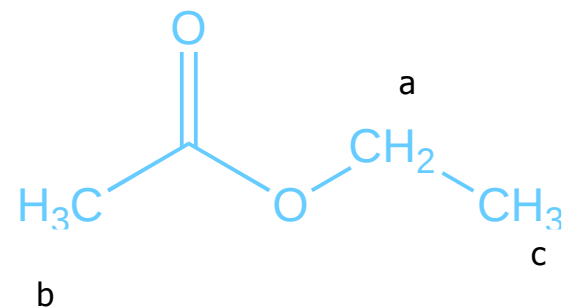
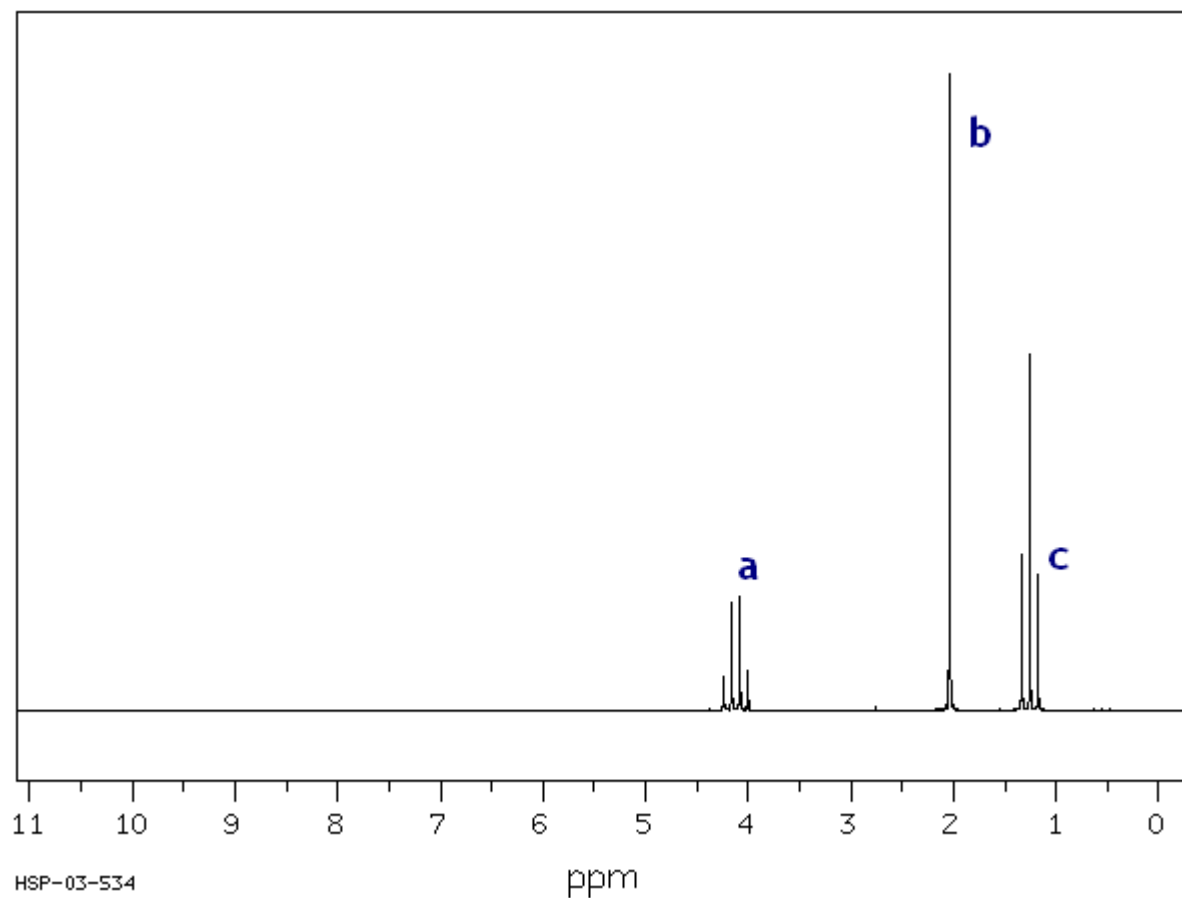


Yarılma Sabiti

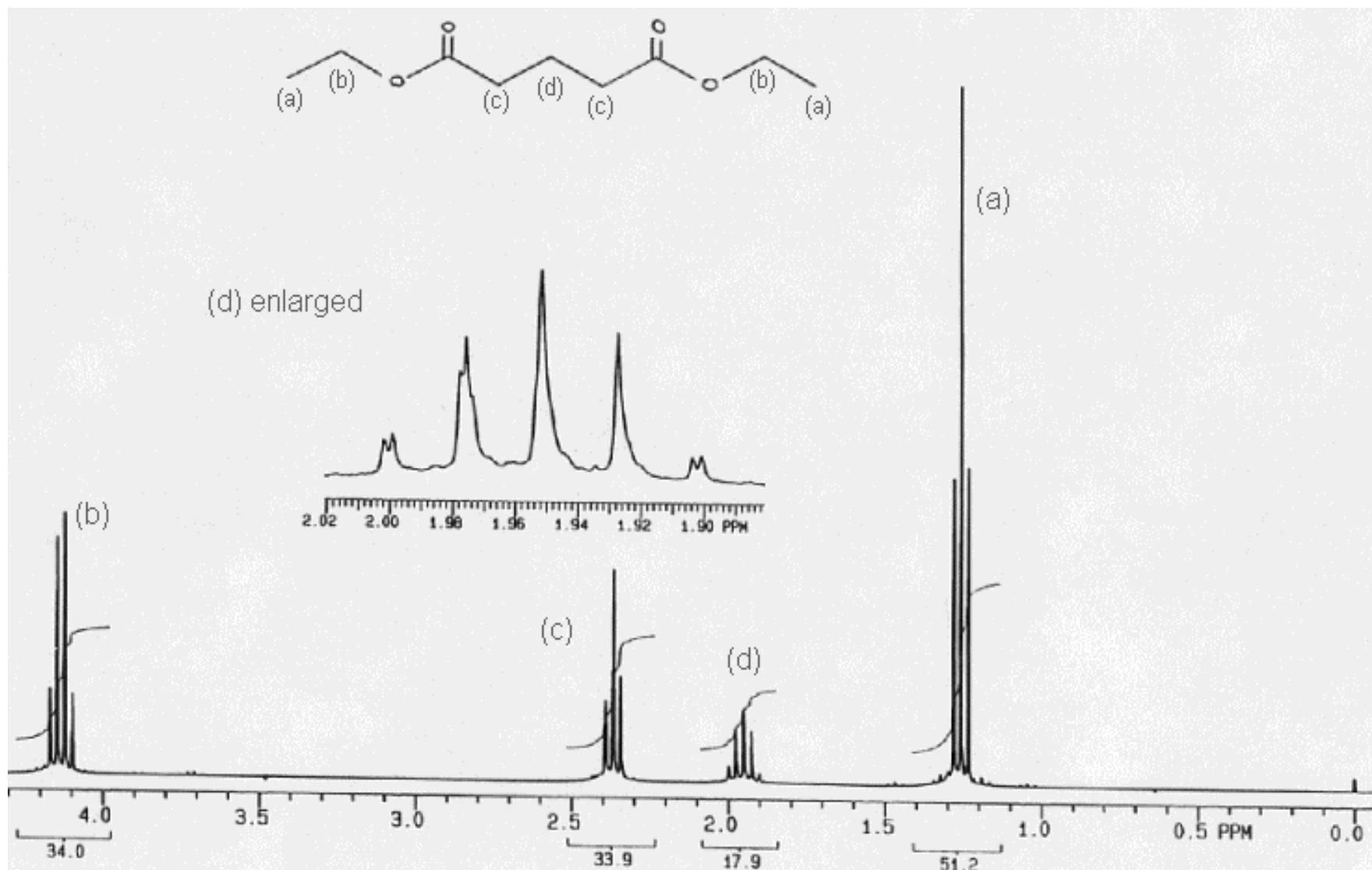
Yarılma sabiti (J): NMR daki bir multiplet te pikler arasındaki uzaklığı ifade eder, (Hz)

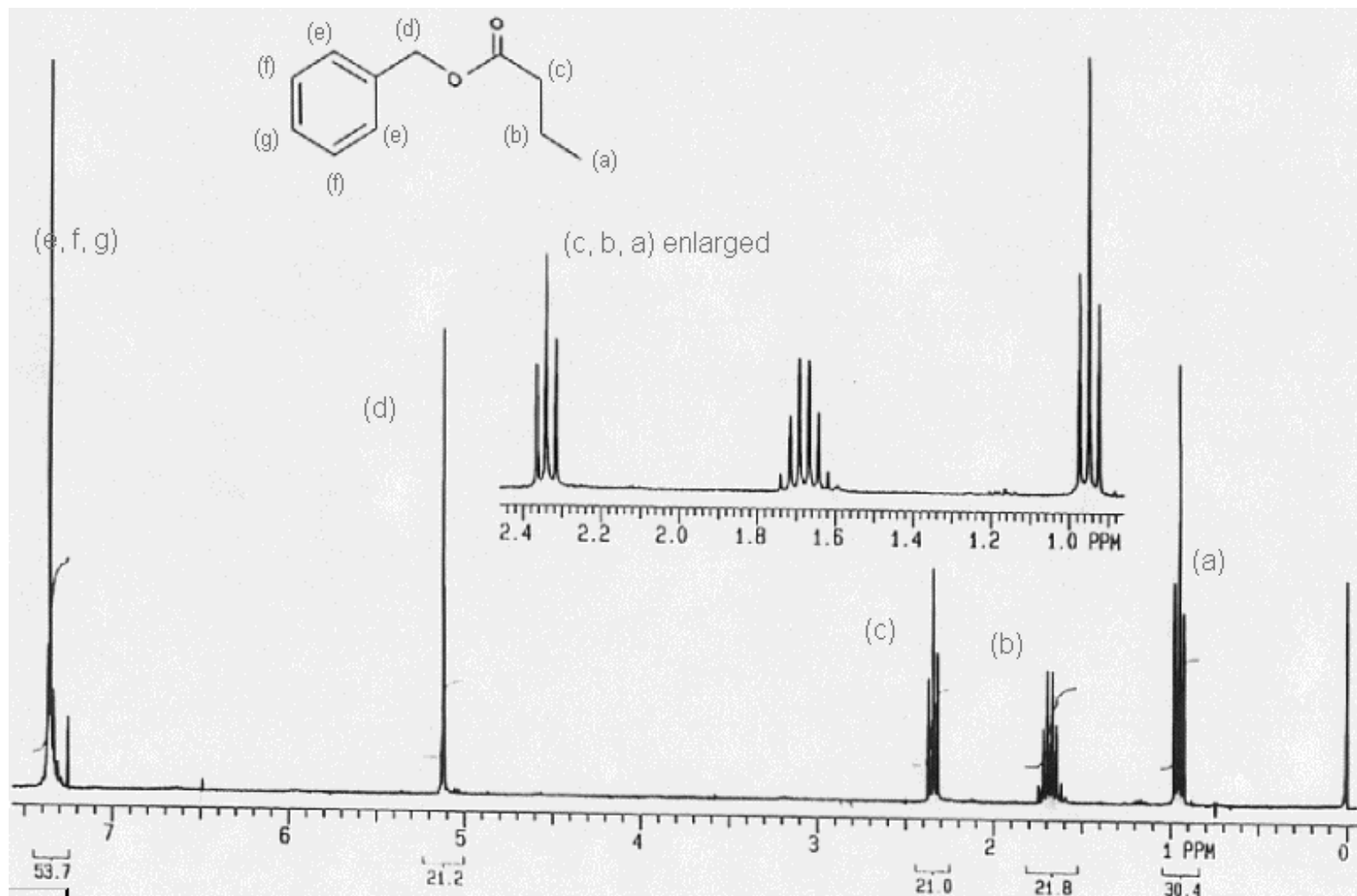
- J , spini kuantlaşmış çekirdeğin magnetik etkileşiminin kantitatif bir ölçüsüdür.

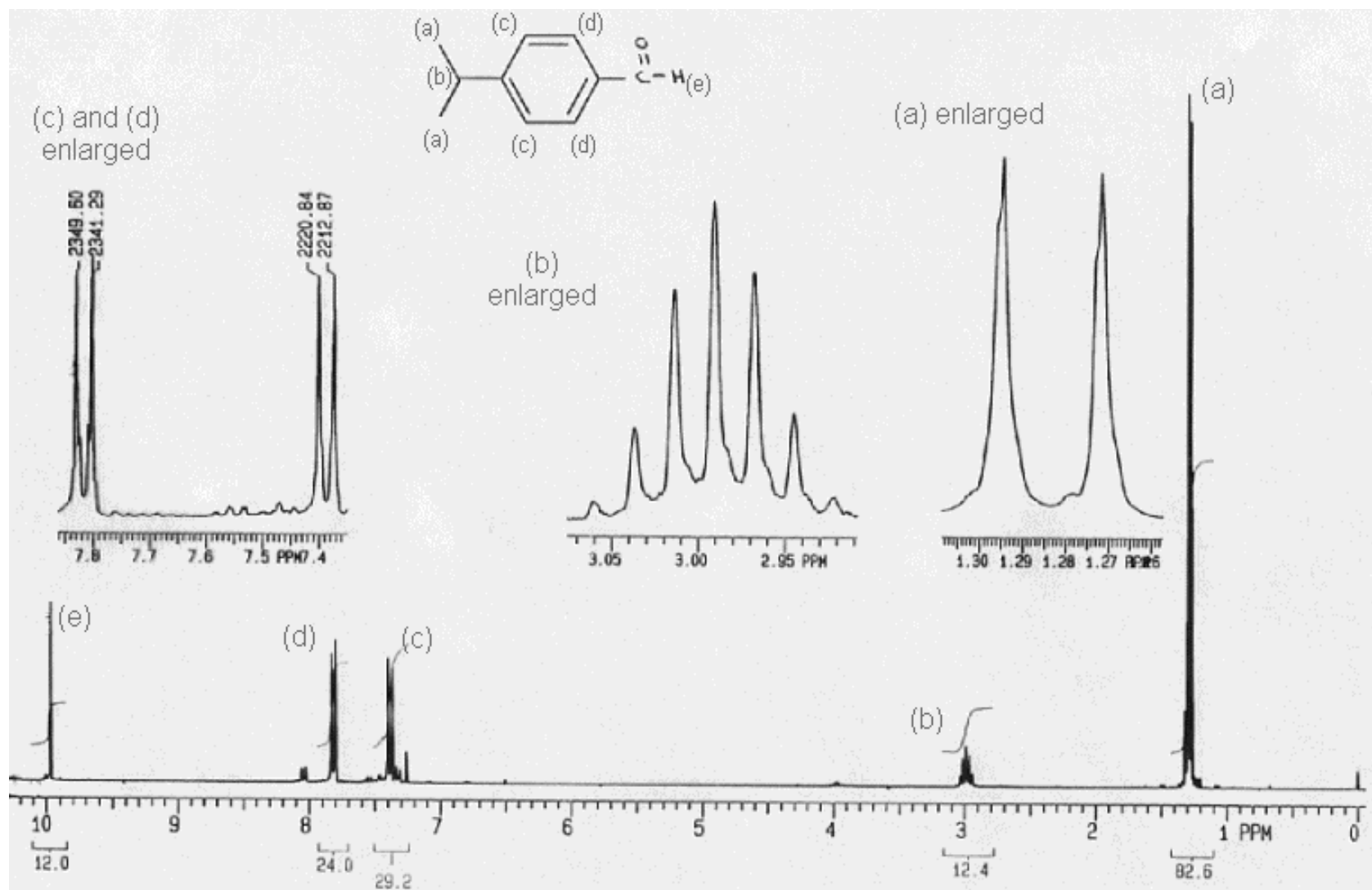
Etil asetat'ın ^1H NMR spektrumu

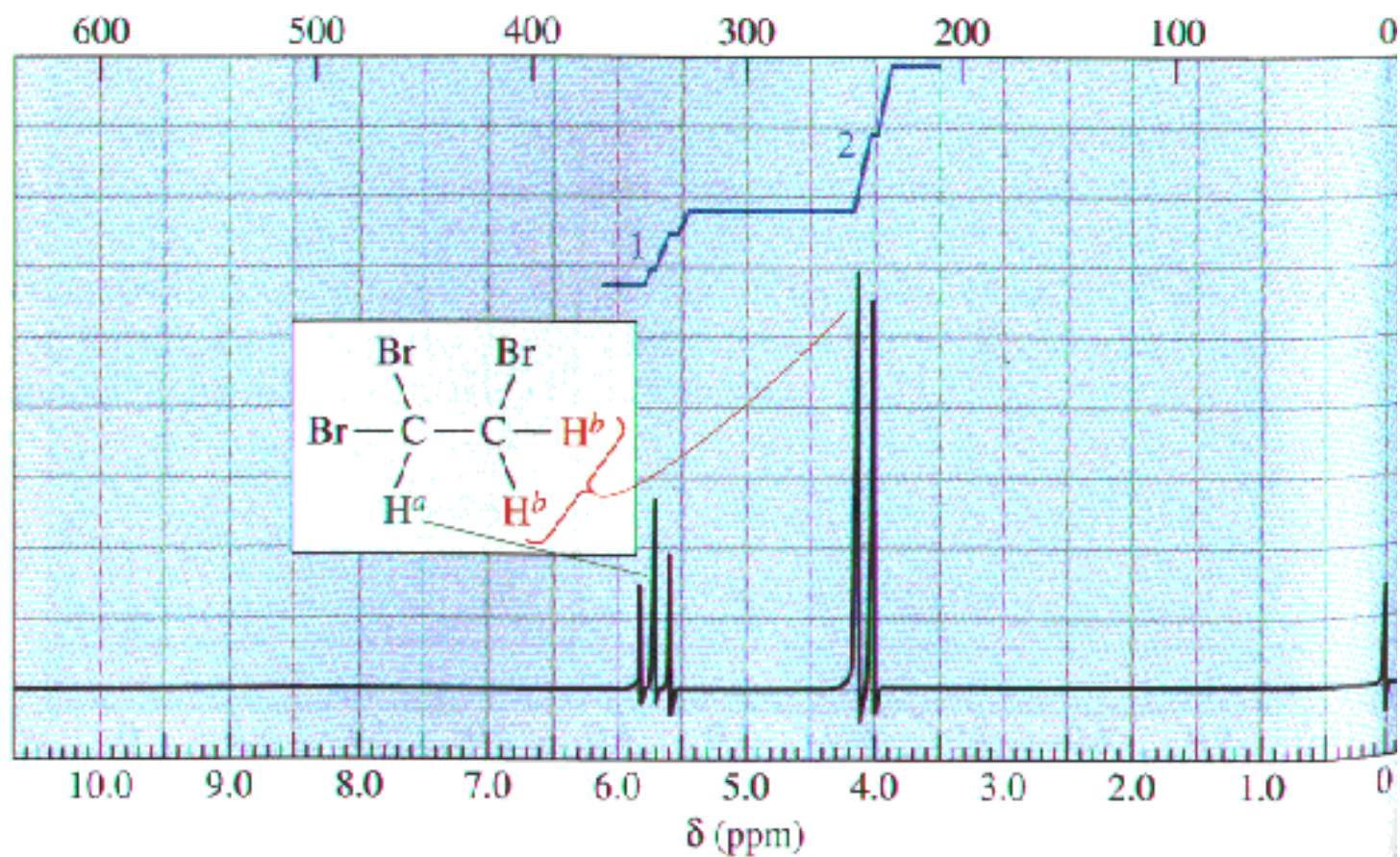


Yarılmalar









NMR Spektrumlarında Değerlendirmeler

— **Alkanlar:** tüm ^1H NMR sinyalleri çok dar bir aralığa düşer δ 0.8-1.7. ^{13}C sinyalleri ise biraz daha geniş bir aralıkta yer alır δ 0-60.

— **Alkenler:** vinilik hidrojenler δ 4.6-5.7 aralığında görülür.

- trans vinilik hidrojenlerin yarıлма sabitleri ($J = 11-18$ Hz) , cis vinilik hidrojenlere göre biraz daha yüksek frekansa sahiptir ($J = 5-10$ Hz).
- ^{13}C NMR sinyalleri δ 100-150 aralığında görülür.
- Alkenlerin sp^2 hibritleşmiş karbonları , sp^3 hibritleşmiş karbonlara kıyasla daha “düşük bölgede” ^{13}C NMR sinyali verir.

NMR Spektrumlarında Değerlendirmeler

Alkoller:

- OH H lerinin kimyasal kayması değişkendir. Normalde δ 3.0-4.5 aralığında görülür , ancak bazen δ 0.5 e kadar düşebilirde.
- -OH grubuna komşu sp^3 hibritleşmiş C üzerindeki H ler O nin indüktüf etkisi ile gölgelenir ve bunların sinyalleri signals δ 3.4-4.3 aralığında görülür.

Eterler: 1H MNR spektrumunda eterik O ne komşu C lar üzerindeki H lerin sinyalleri δ 3.3-4.0 aralığında görülür.

^{13}C -NMR Spektroskopisi

- _ Eşit olmayan her bir ^{13}C farklı bir sinyal verir
- _ ^{13}C , üzerinde bulunan ^1H sayısına göre yarılır ($n + 1$) kuralı
- _ Kimyasal kayma aralığı 0-250 Hz ve yarılmaları kolayca gözleyemeyiz.

^{13}C NMR Spektroskopisi

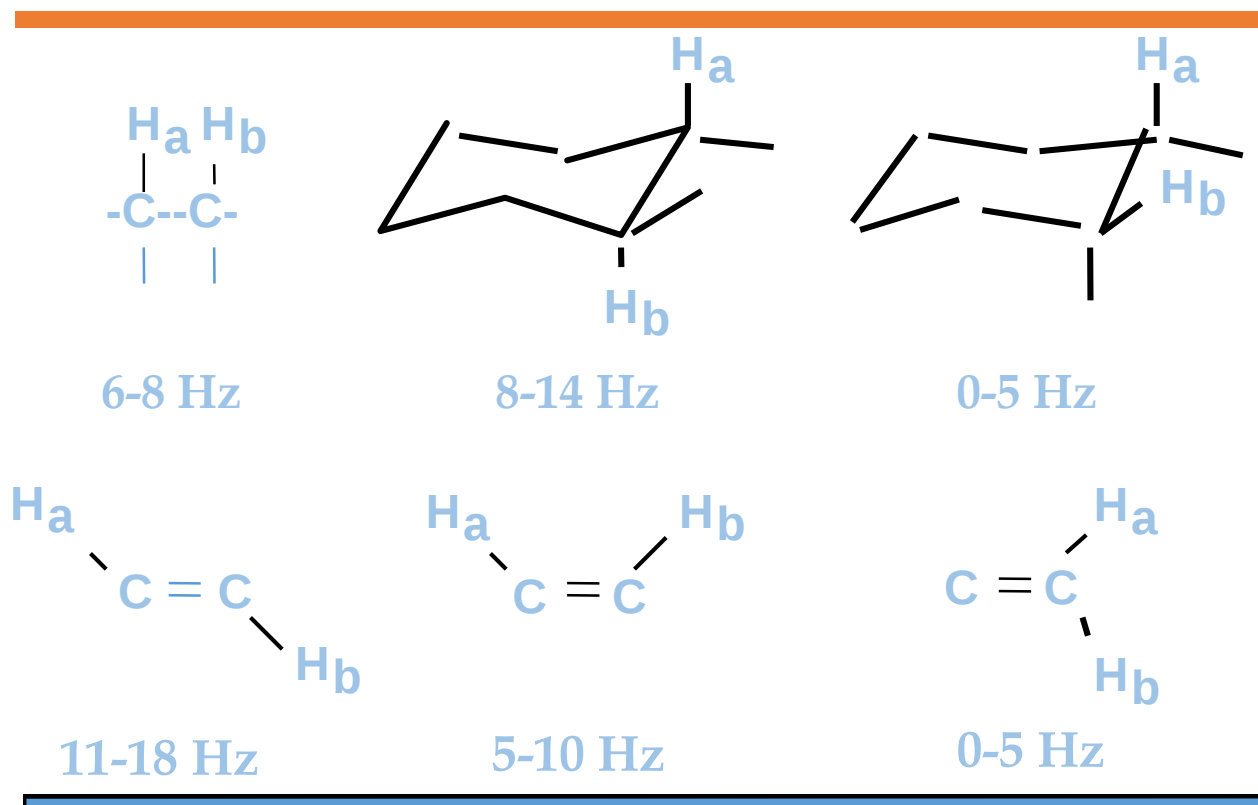
- Genel olarak, bir organik bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu şu bilgileri sağlar:

- Moleküldeki farklı tiplerdeki C atomlarının sayısı
- Farklı tiplerdeki C atomlarının elektronik çevresi
- Bir C'nin komşularının sayısı (yarılma)

Temel Farklar

- ^1H NMR ile kıyaslandığında,
 ^{13}C NMR da :
 - İntegral alınmaz
 - Proton için rezonans aralığı 0-12 ppm iken ^{13}C NMR da 0-220 ppm dir

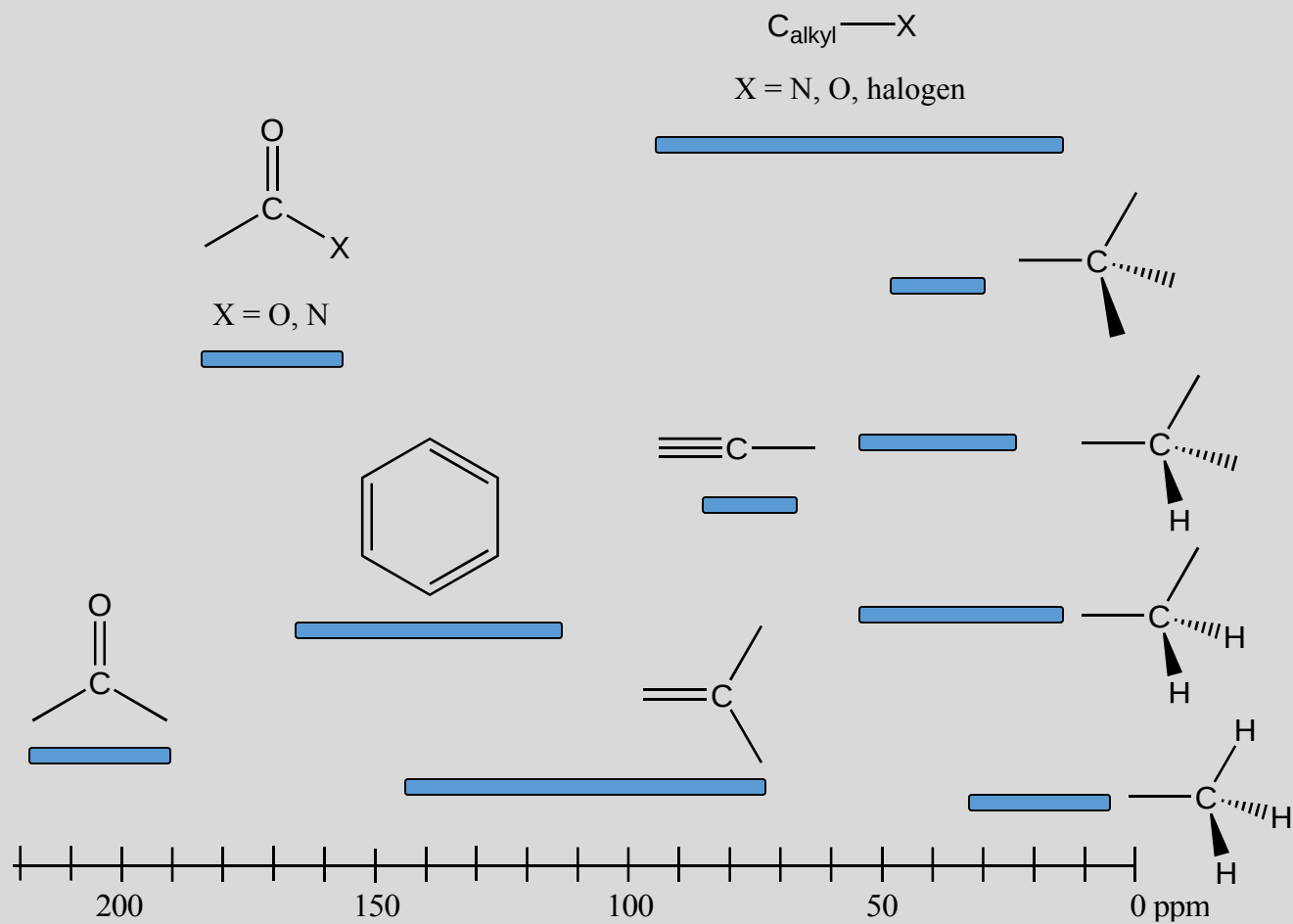
Stereoizomerlerin kimyasal kaymaya etkisi



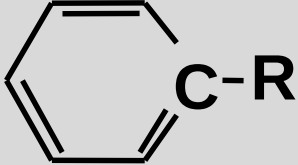
Kimyasal Kayma

- Komşu çekirdekteki elektronlar manyetik alanın etkisini azaltır ve böylece rezonans için daha düşük frekansta bir enerjiye ihtiyaç duyar.
- Eğer elektronegatif bir çekirdeğe komşu ise , çekirdek perdeleme etkisine uğramaz ve kuvvetli bir manyetik alan hisseder ve böylece rezonans için daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyar (daha yüksek frekans)
- Böylece NMR bize karbonların elektronik çevresi hakkında bilgi verir.

Genel ^{13}C Kimyasal Kaymaları



Kimyasal Kayma - ^{13}C NMR

Type of Carbon	Chemical Shift (δ)	Type of Carbon	Chemical Shift (δ)
RCH_3	0-40	 C-R	110-160
RCH_2R	15-55	 RCOR	160 - 180
R_3CH	20-60	 RCNR_2	165 - 180
RCH_2I	0-40	 RCOH	175 - 185
RCH_2Br	25-65	 RCH, R CR	180 - 210
RCH_2Cl	35-80		
R_3COH	40-80		
R_3COR	40-80		
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	65-85		
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	100-150		

^{13}C NMR Spektrumundaki Tipik Kimyasal Kaymalar

<u>Yapı</u>	<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>
Karbonil (keton)	205-220
Karbonil (aldehid)	190-200
Karbonil (ester, asid)	170-185
Aromatik	125-150

^{13}C NMR Spektrumundaki Tipik Kimyasal Kaymalar

Alken	115-140
Alkin	67-85
$\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	50-65
$\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$	40-45
$\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2$	37-45

Devam..

$R_3\underline{C}H$ 25-35

$\underline{C}H_3CO-$ 20-30

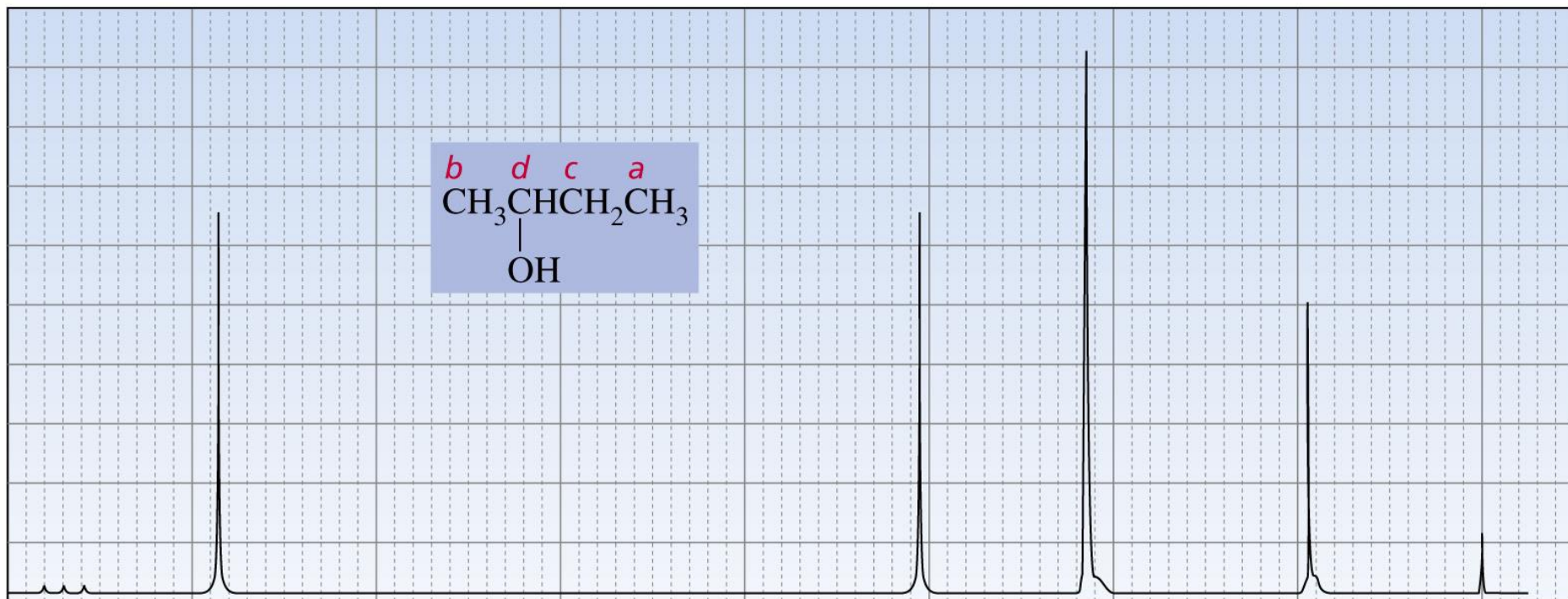
$R_2\underline{C}H_2$ 16-25

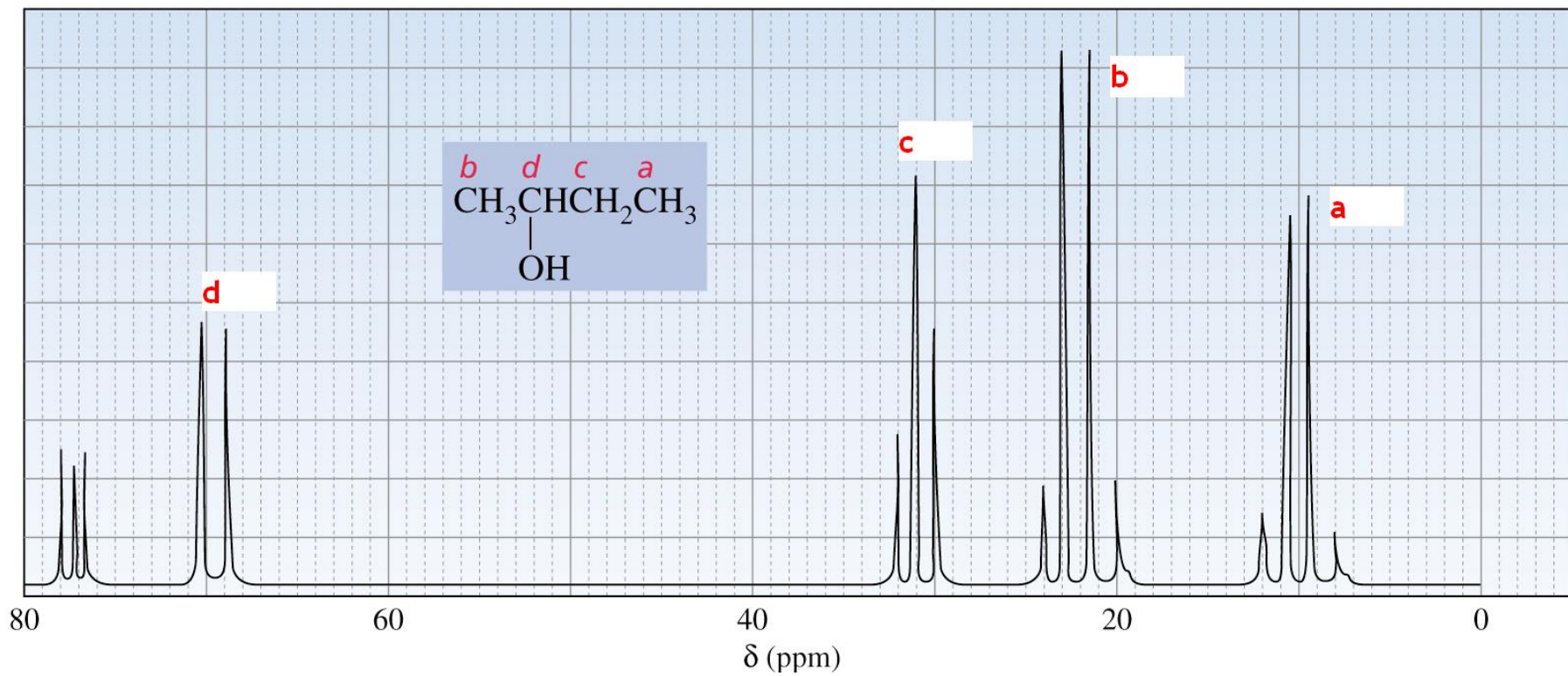
$R\underline{C}H_3$ 10-15

Yarılmalar

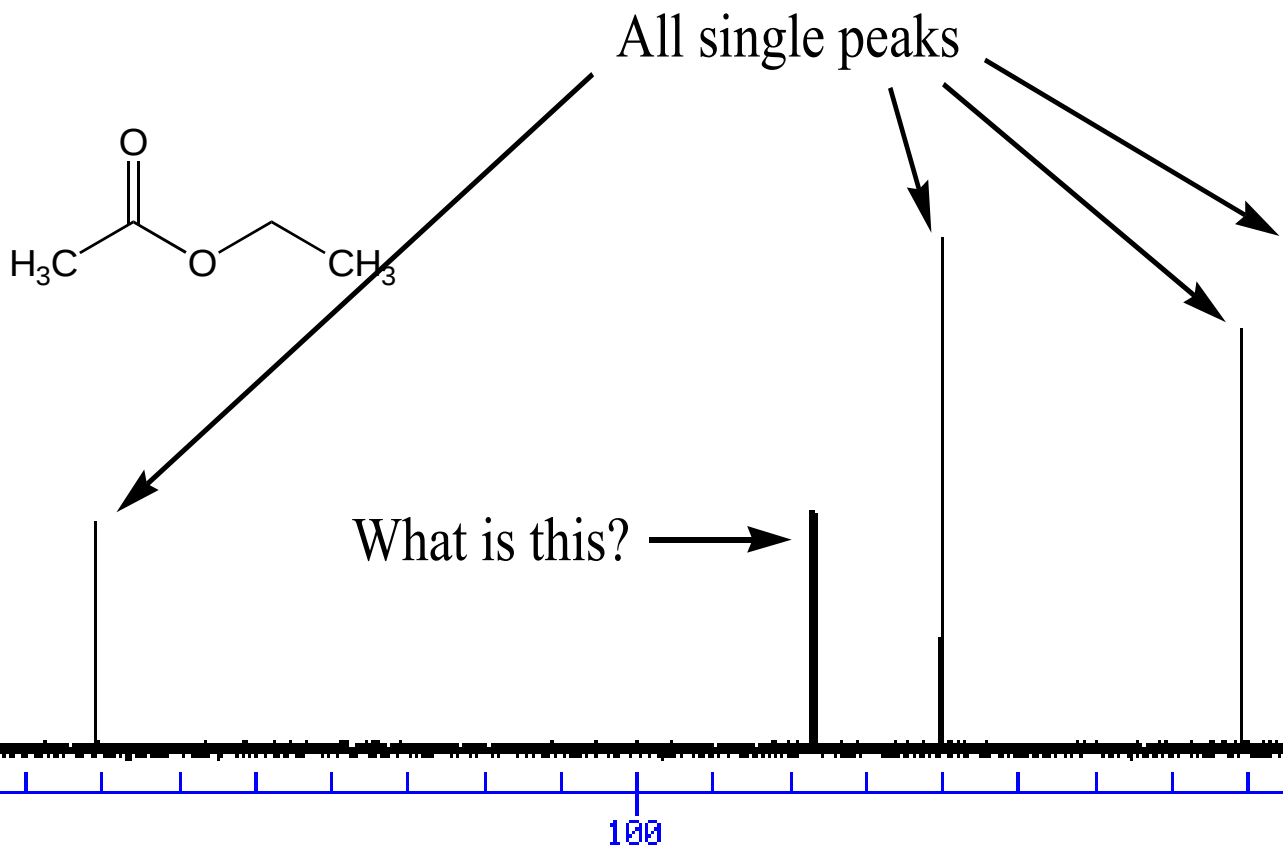
- Karbonlar taşıdıkları H ler ile “coupling” oluşturur ve dolayısıyla “yarılır”. Böylece ^{13}C -NMR spektrumunda
 - Metil grup ($-\text{CH}_3$) , quartet
 - Metilen grup ($-\text{CH}_2$) triplet
 - Metin grup ($-\text{CH}$) doublet,
 - Kuaterner C (hidrojensiz) singlet olarak gözlenir.
- ^{13}C atomu, kendisine doğrudan bağlı diğer ^{13}C atomları ile de “coupling” yapar ancak bunun etkisi çok düşüktür (0.01%)
- H olmaması durumunda C nun rezonansı bir singlet olarak görülür ve bir "Proton Decoupled" spektrum elde edilmiştir.

Proton coupling (yarılma)

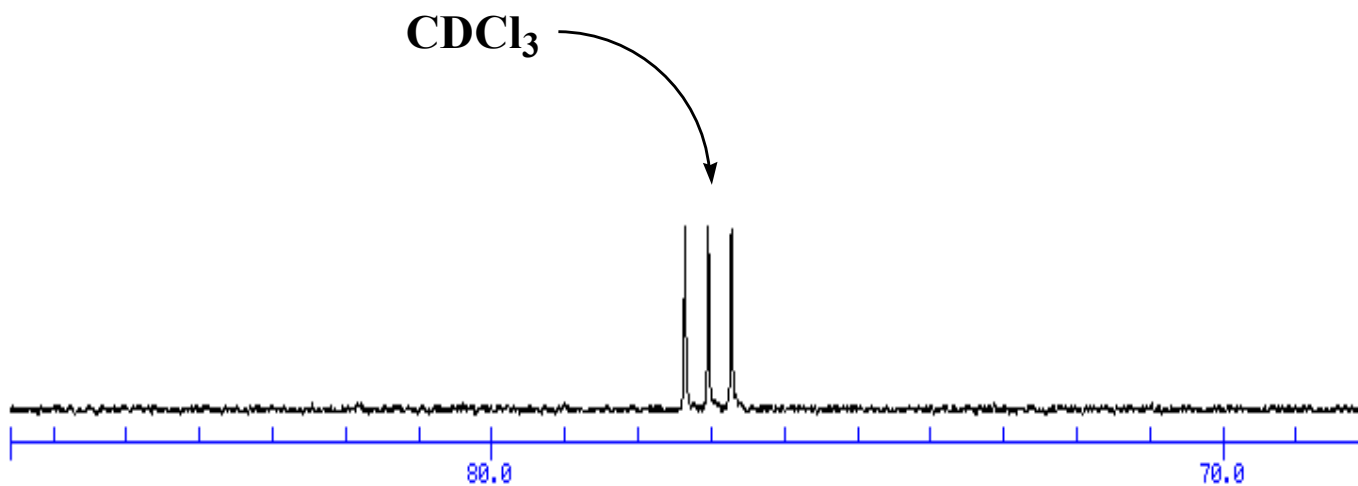




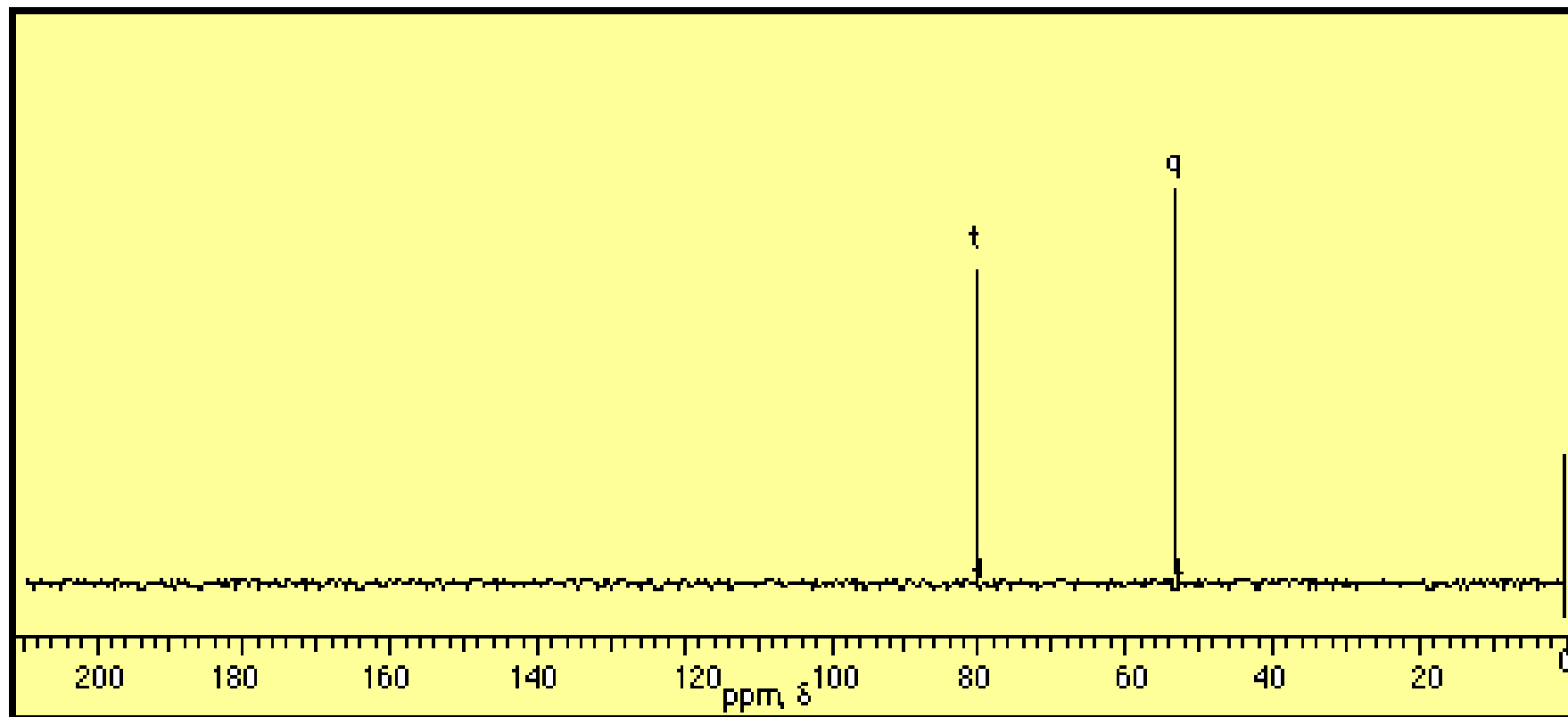
Etil asetatın ^{13}C NMR spektrumu



Etil asetatın ^{13}C NMR spektrumu

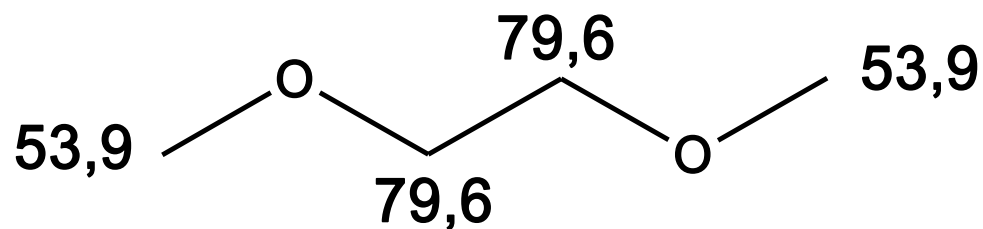


Problem #1: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$



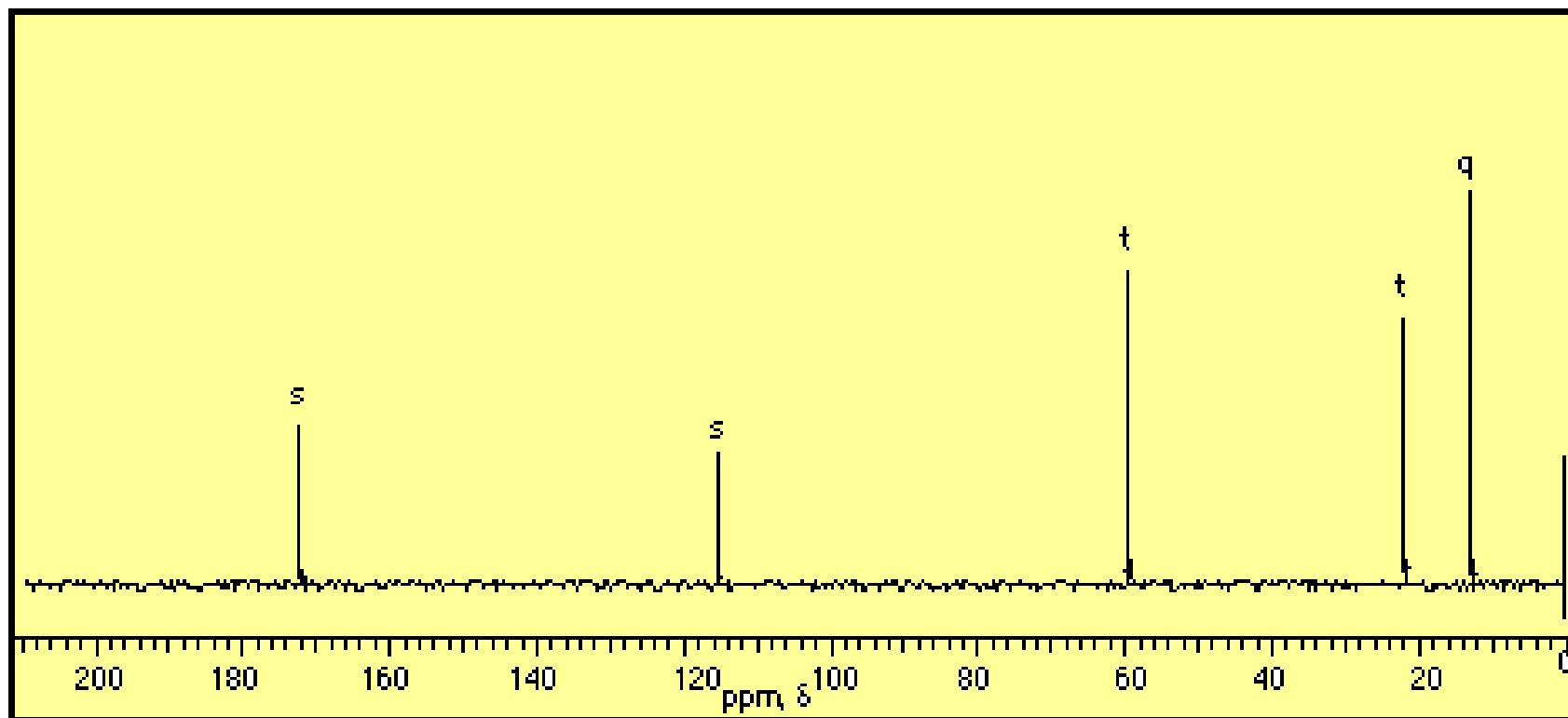
Problem #1: C₄H₁₀O₂

- δ 80: triplet (bir CH₂)
- δ 54 : quartet (CH₃)



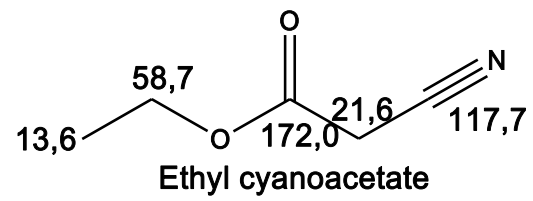
1,2-dimethoxyethane

Problem #2: $C_5H_7O_2N$

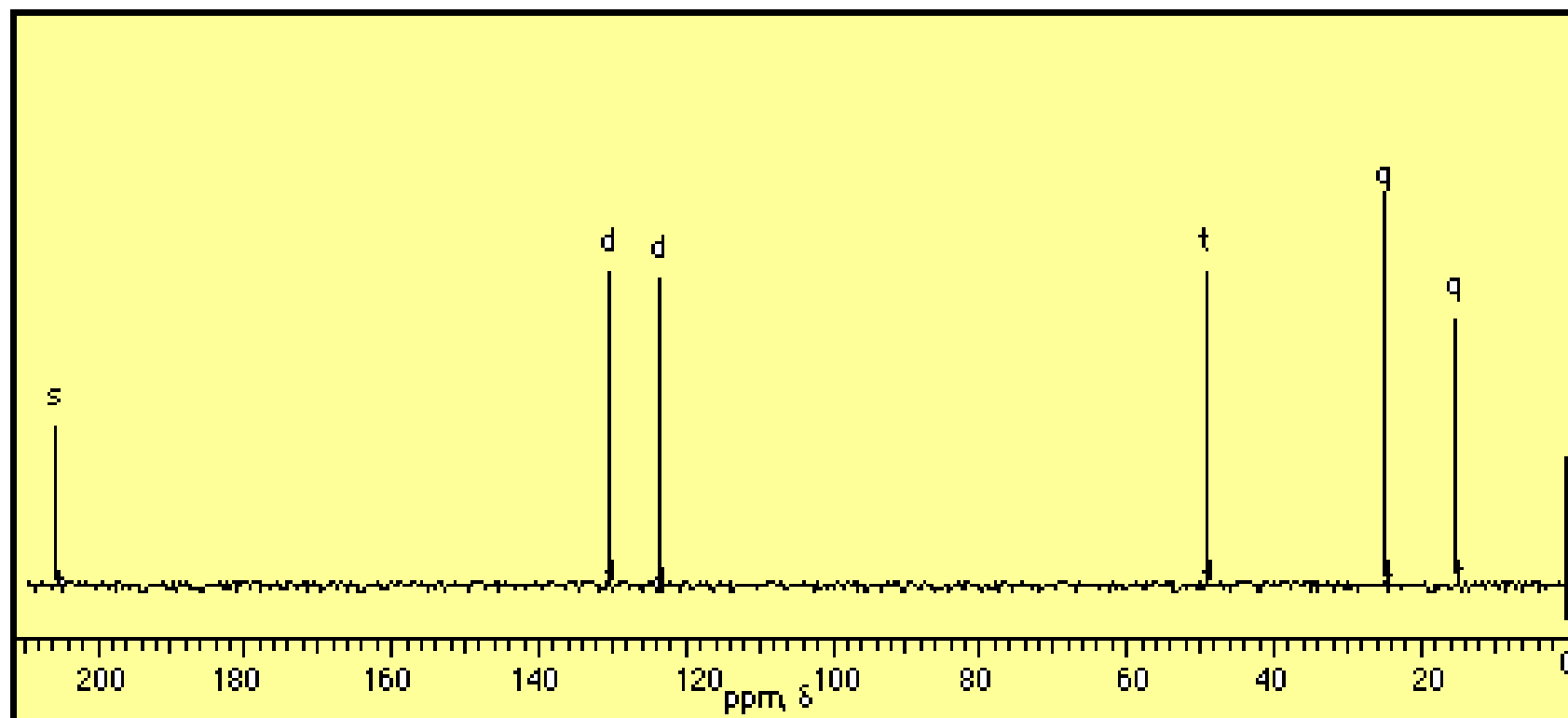


Problem #2: $C_5H_7O_2N$

- δ 172: bir singlet (-C-) bir karbonil , KA veya ester
- δ 118 : bir singlet (-C-) alken, alkin
- δ 59 : bir triplet (CH_2) bir elektronegatif komşu
- δ 22: bir triplet (CH_2) bir π sistemine veya zayıf elektronegatif komşu
- δ 14 : bir quartet (CH_3) terminal CH_3

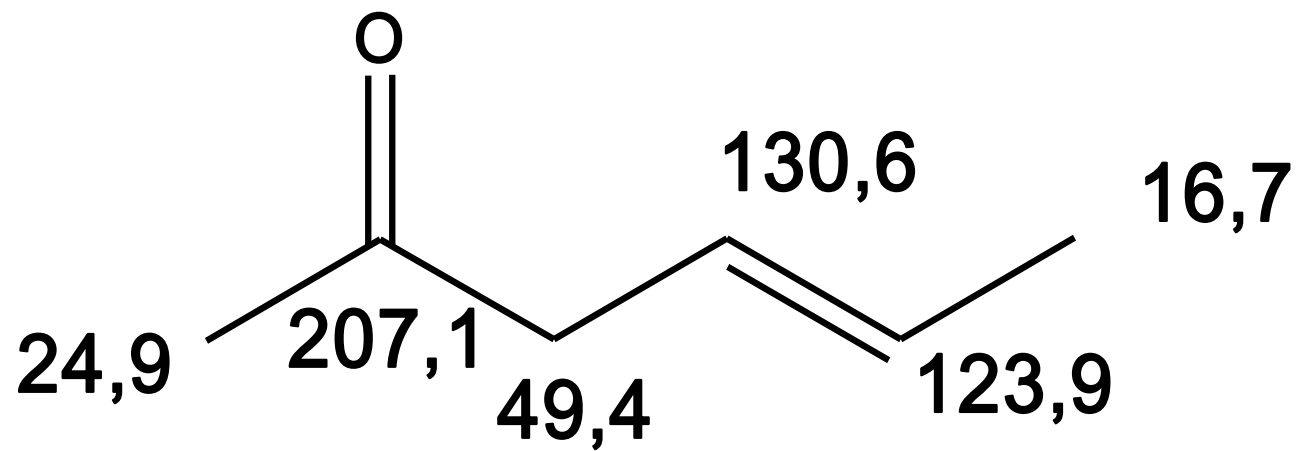


Problem #3: $C_6H_{10}O$

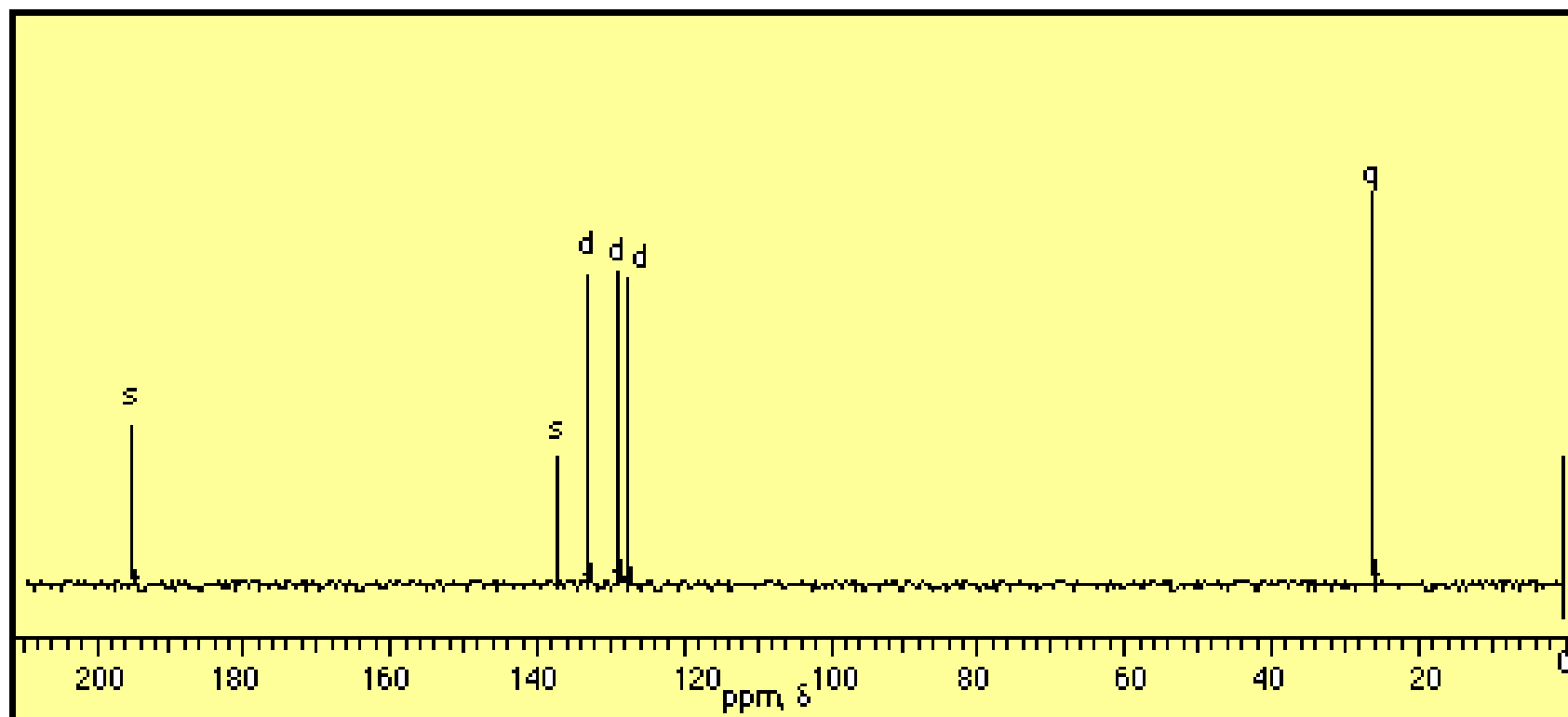


Problem #3: $C_6H_{10}O$

- δ 17 bir quartet (CH_3)
 - δ 25 bir quartet (CH_3)
 - δ 49 bir triplet (CH_2)
 - δ 124 bir doublet (CH)
 - δ 131 bir doublet (CH)
 - δ 207 bir singlet ($-C-$)
- Terminal CH_3
- elektronegatif komşu
- Alken bölgesi $-CH=CH-$
- karbonil bölgesi



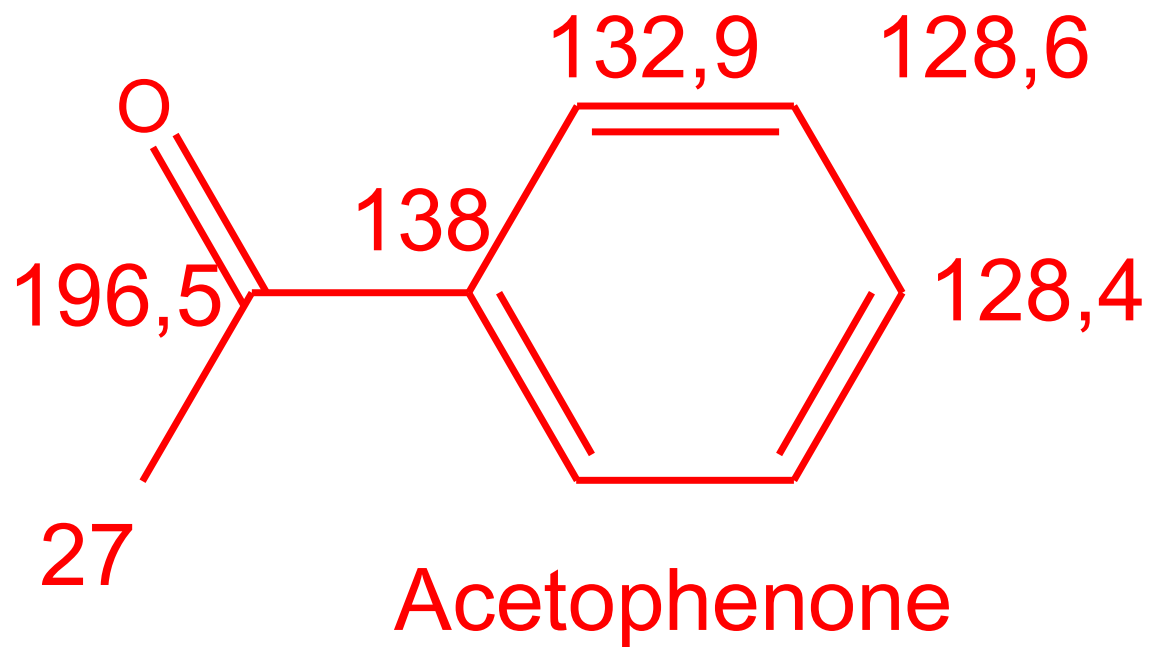
Problem #4: C_8H_8O



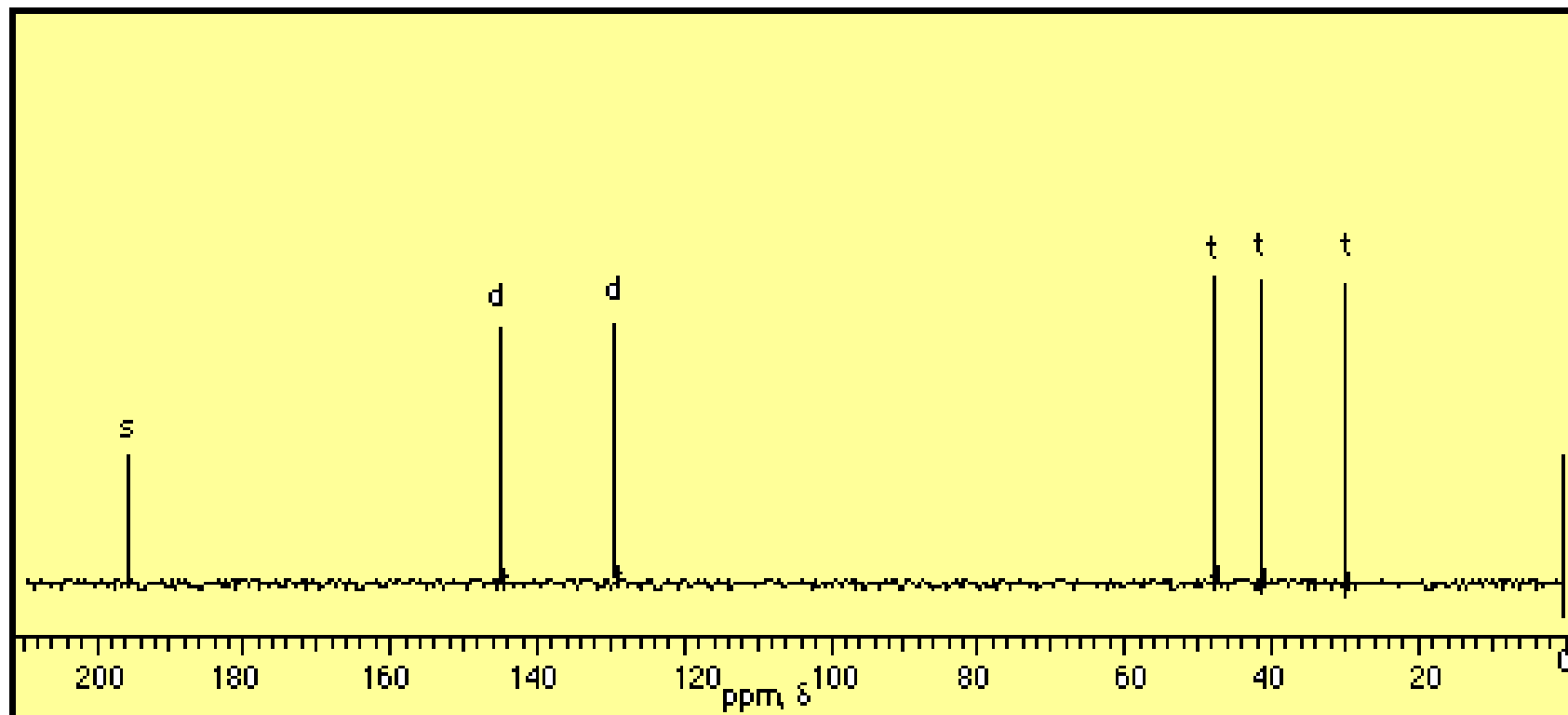
Problem #4: C₈H₈O

- δ 27 q (CH₃)
- δ 128, 129, 133 üç tane d (CH)
- δ 137 s, (-C-)
- δ 197 s, karbonil bölgesi (-C=O)

} Aromatik bölge

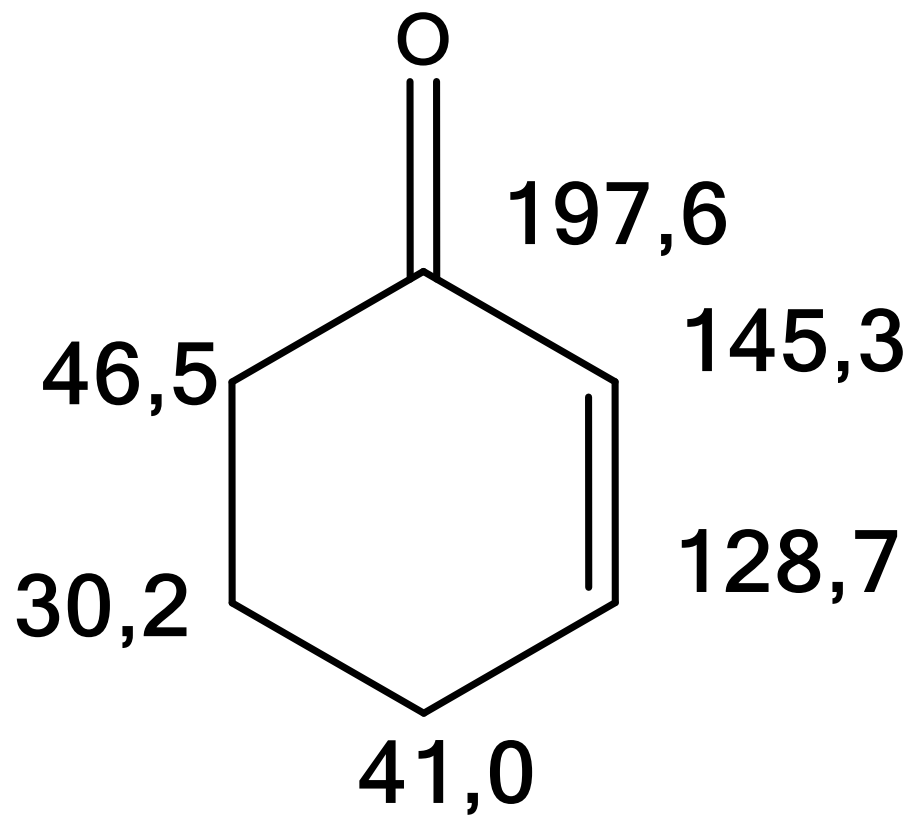


Problem #5: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$

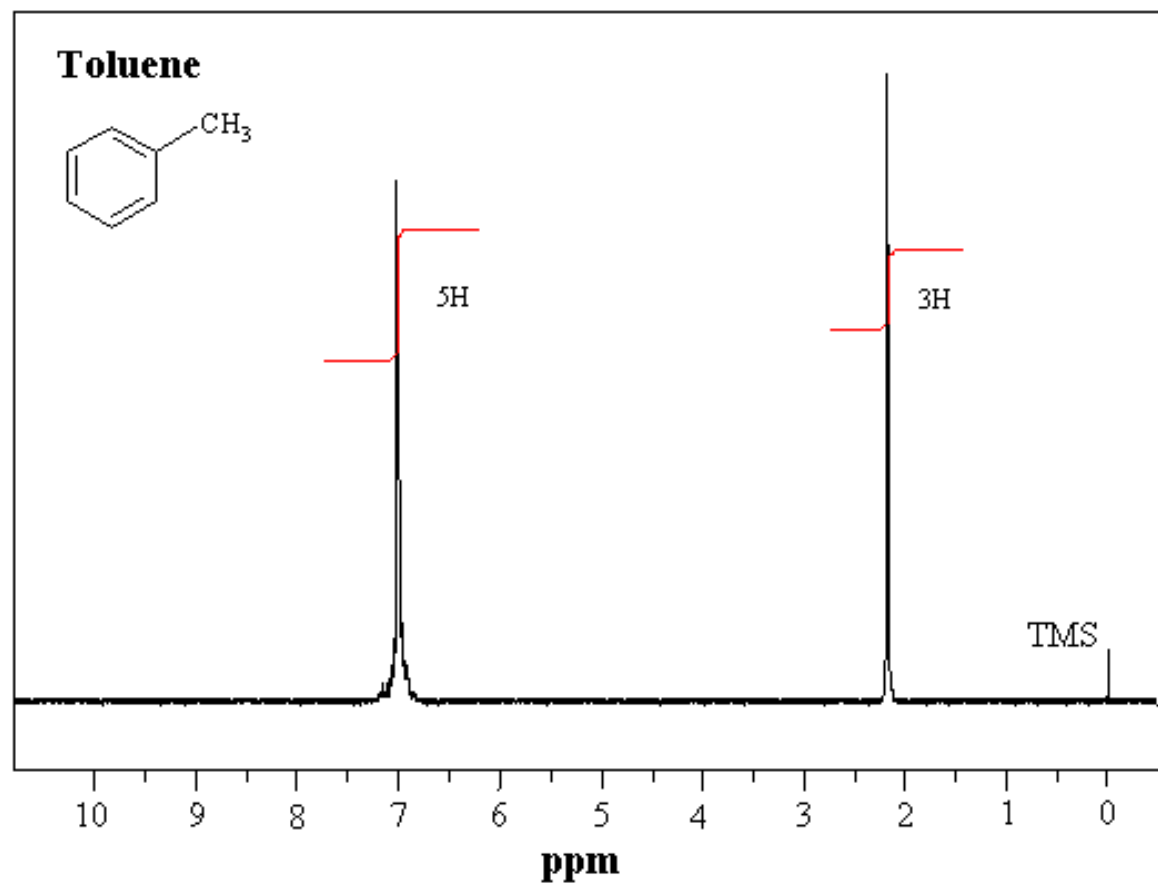


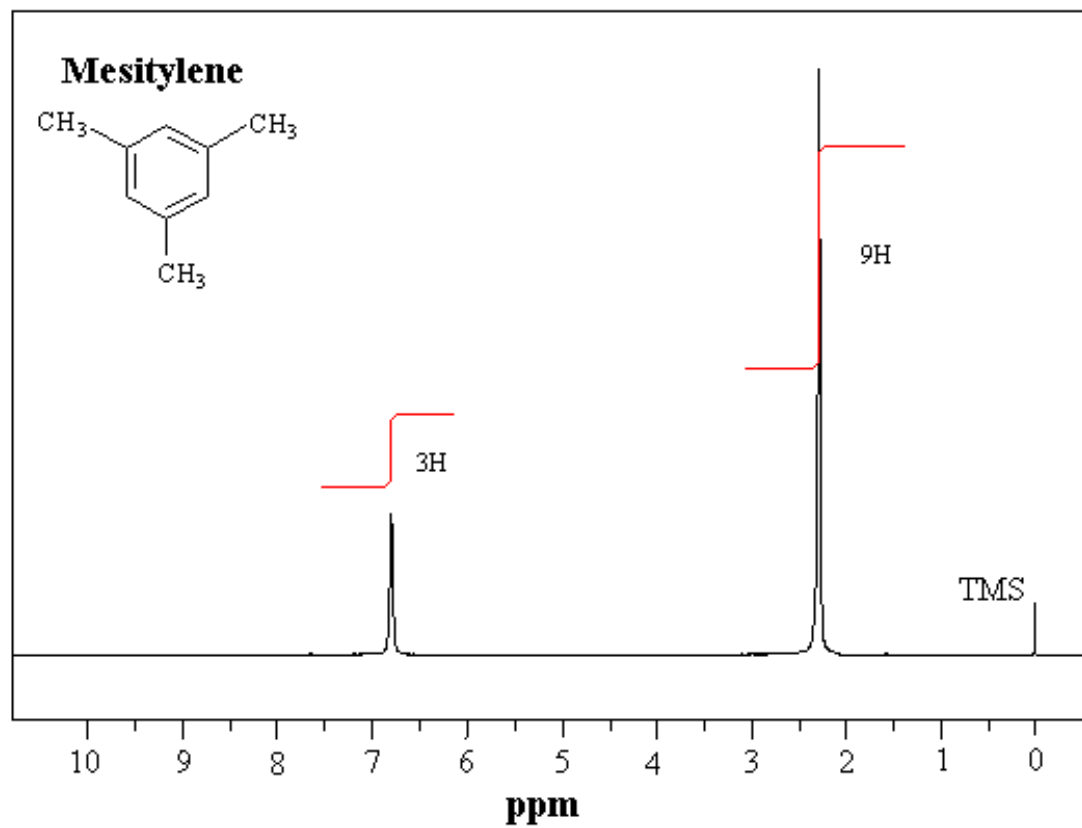
Problem #5: C₆H₈O

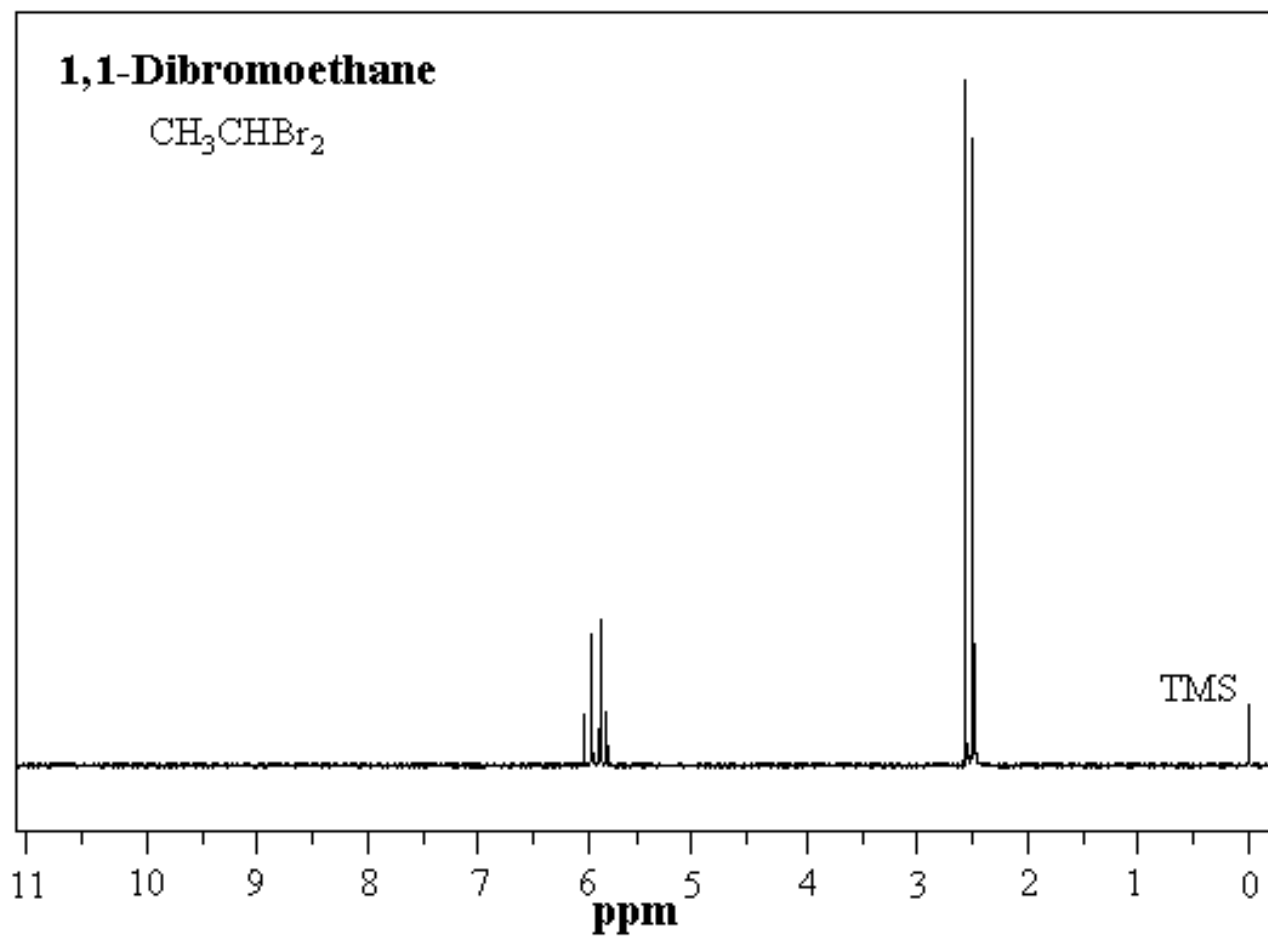
- δ 30 ,t, (CH₂), internal CH₂
- δ 41 ve 47 birer t , (CH₂), zayıf elektronegatif komşu
- | | | |
|---|---|---------------|
| <ul style="list-style-type: none">• δ 129 , d, CH• δ 145 , d, CH | } | Alken bölgesi |
|---|---|---------------|
- δ 198 ,s, karbonil C

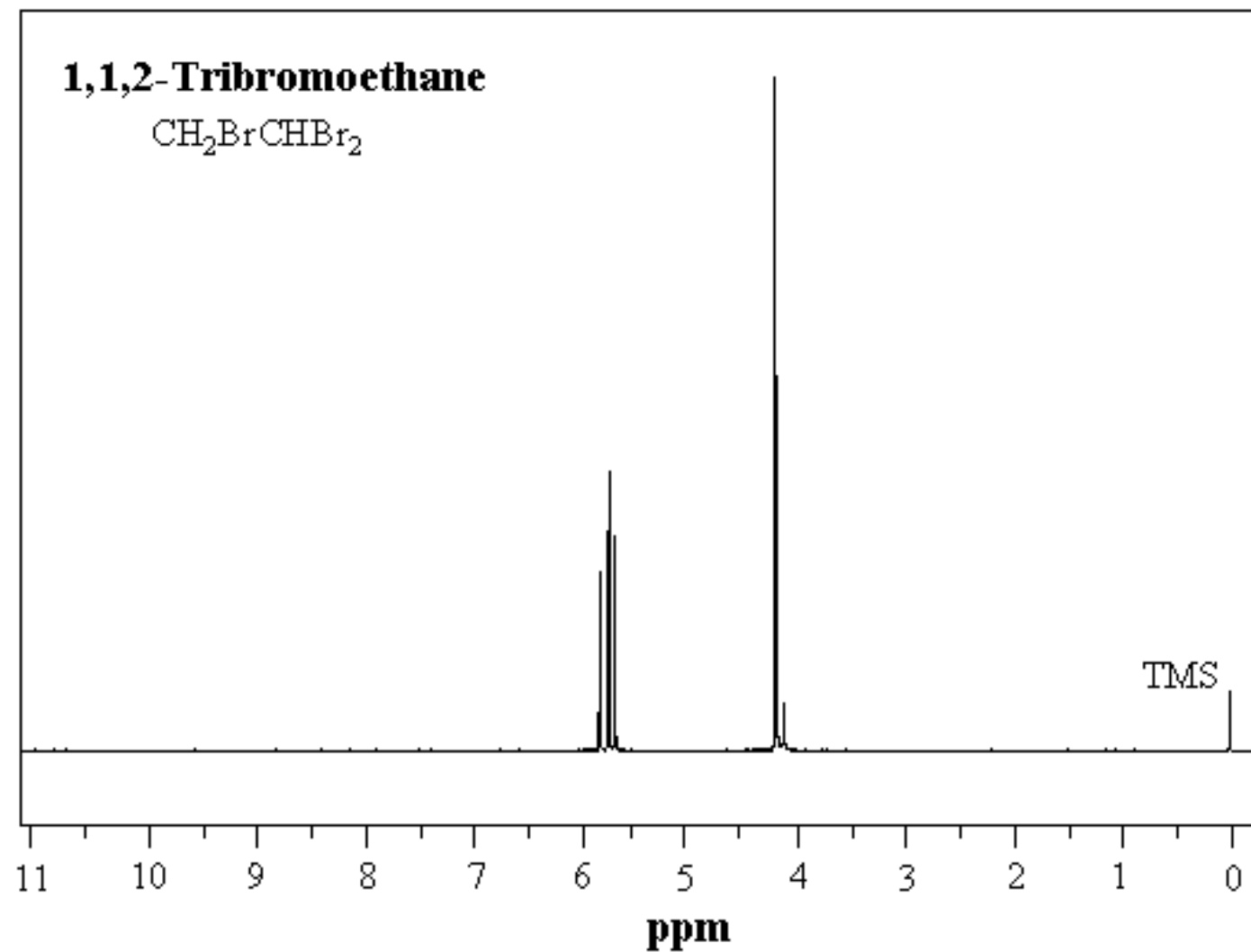


ÇEŞİTLİ SORULAR

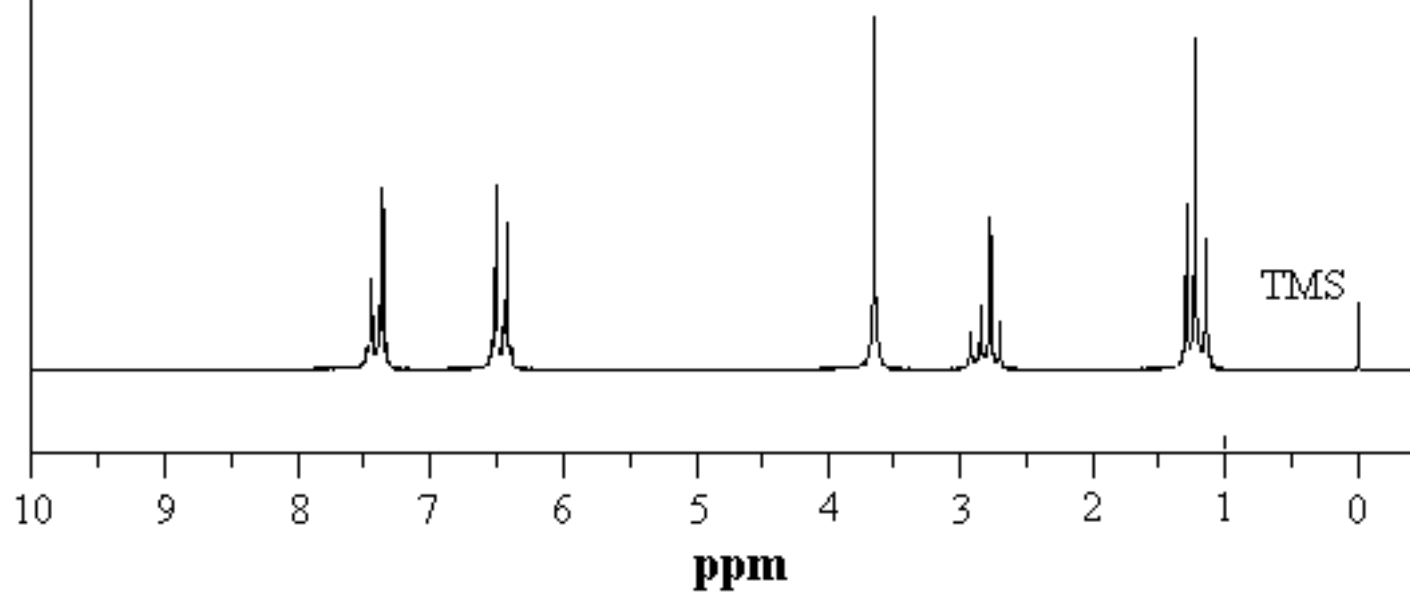
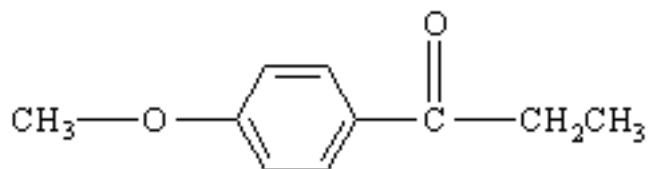


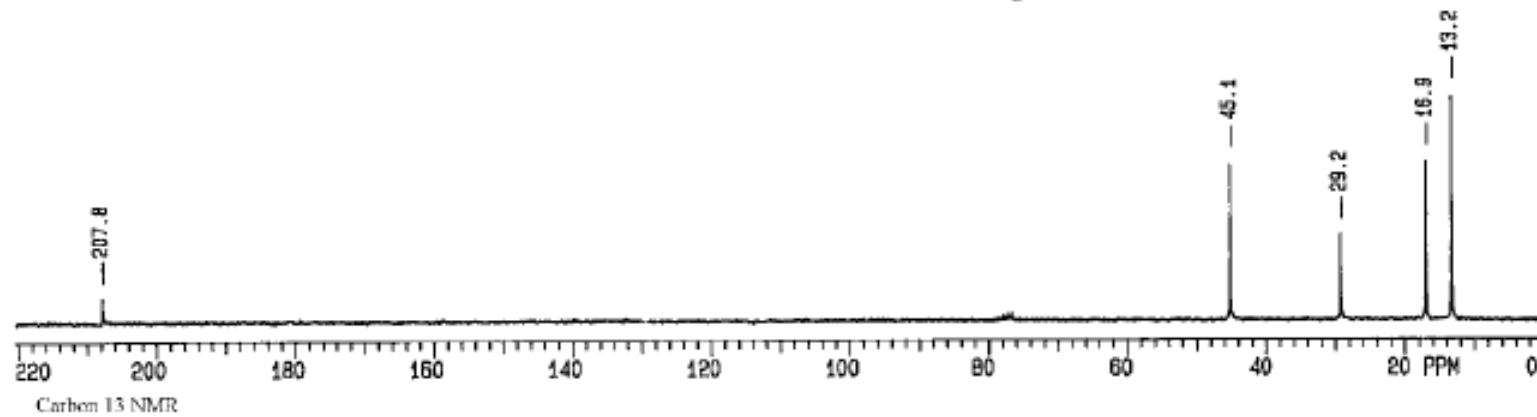
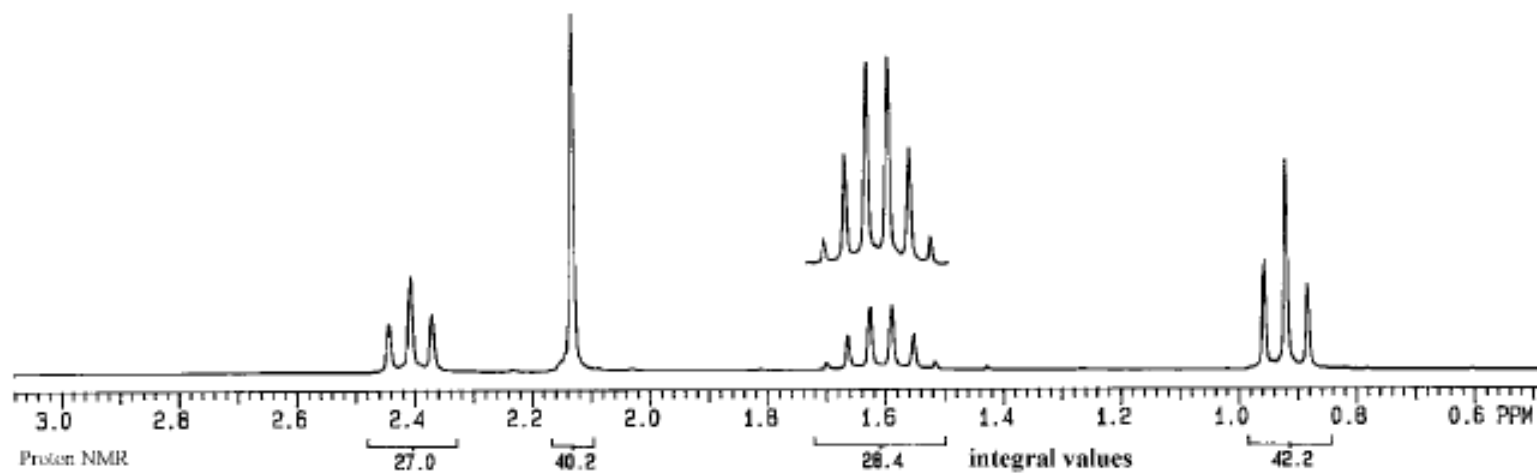
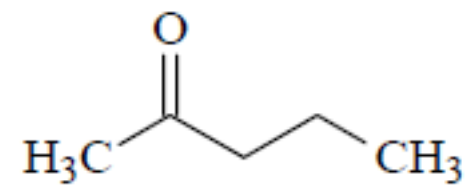
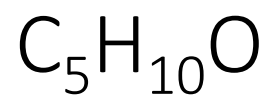


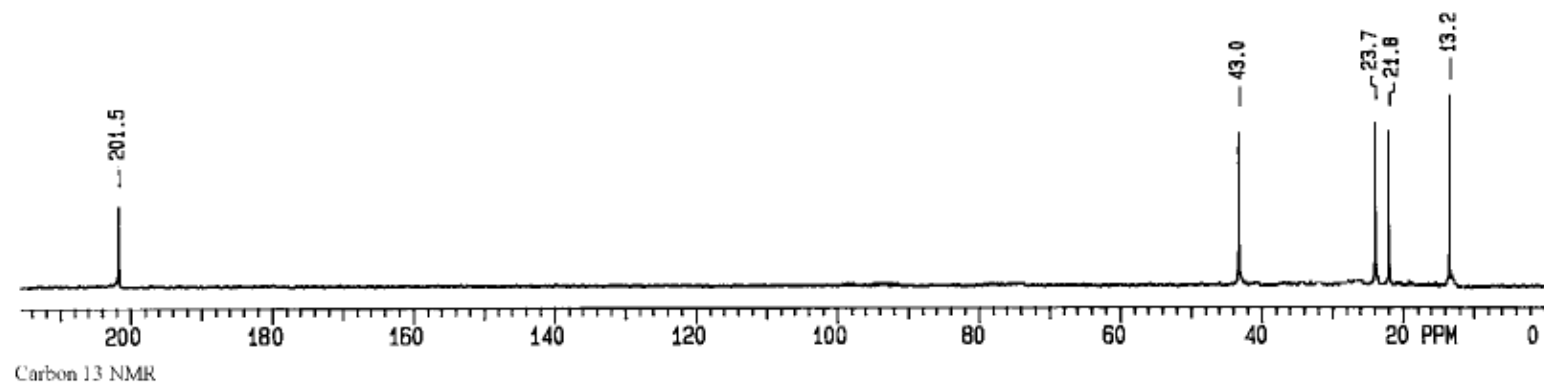
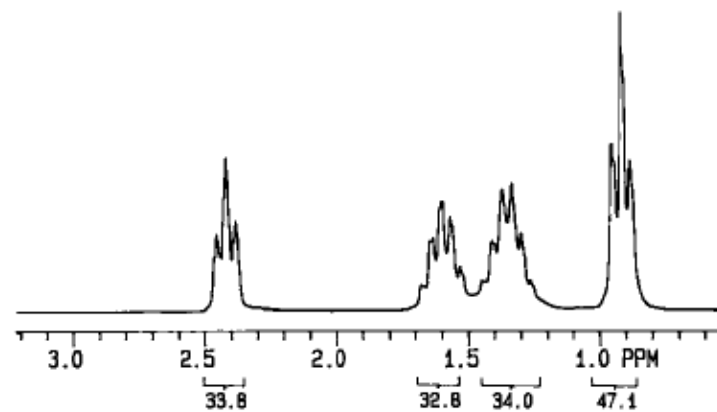
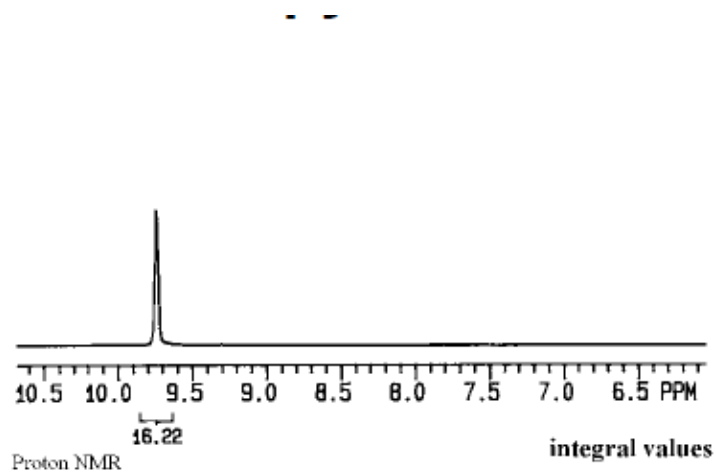
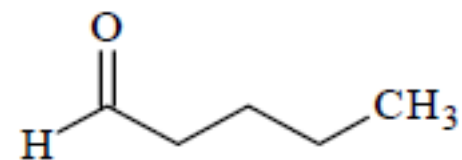
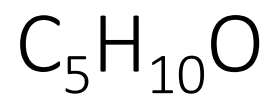




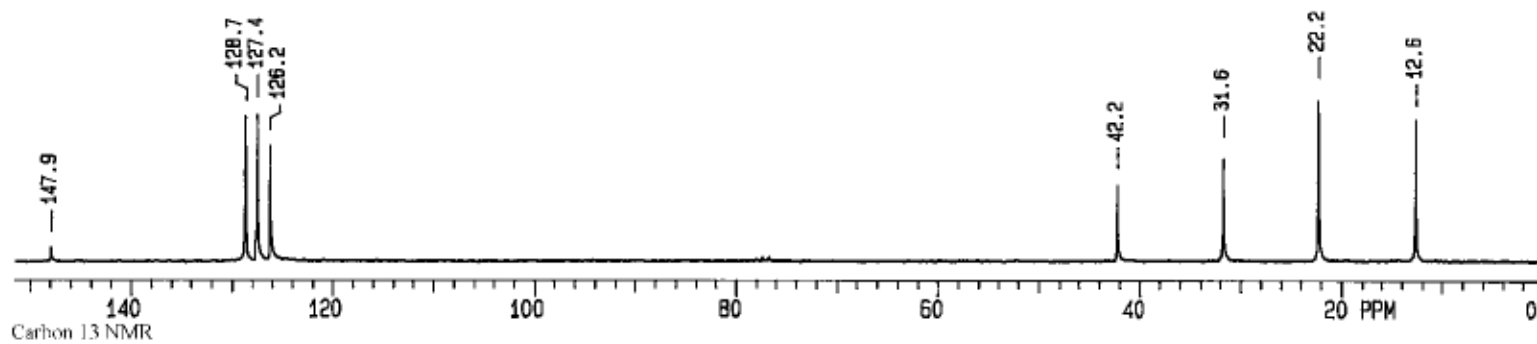
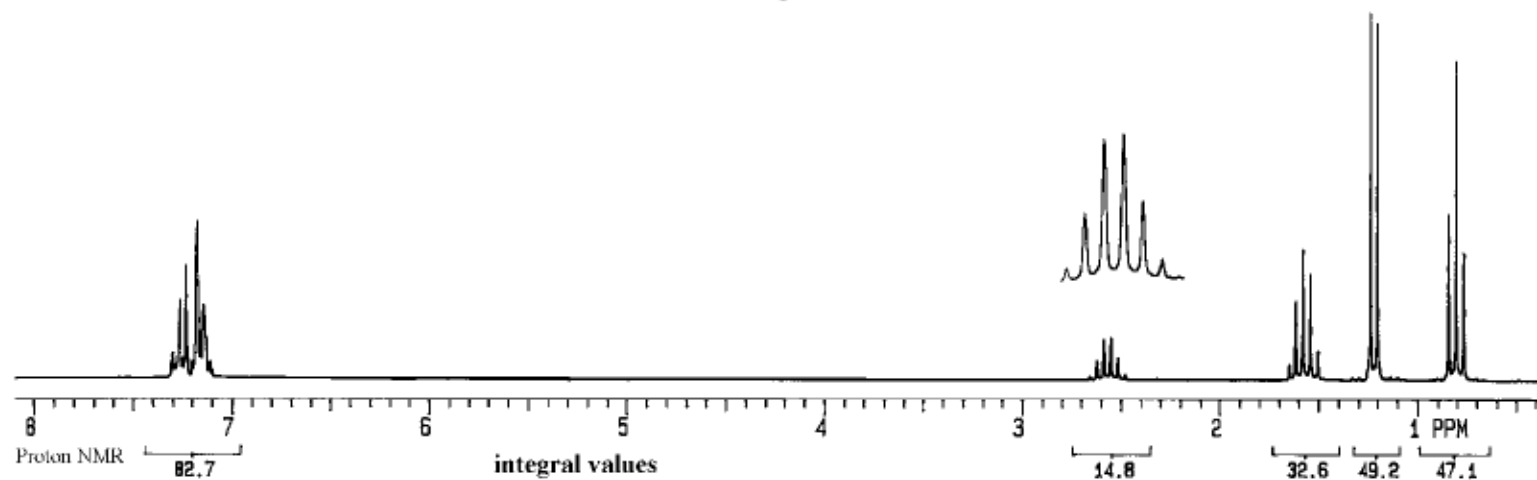
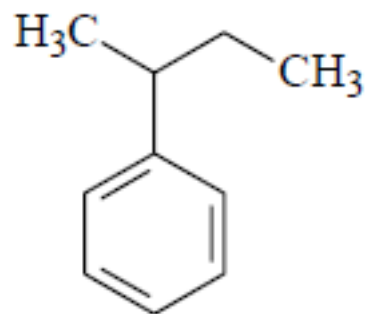
***p*-Methoxypropiophenone**

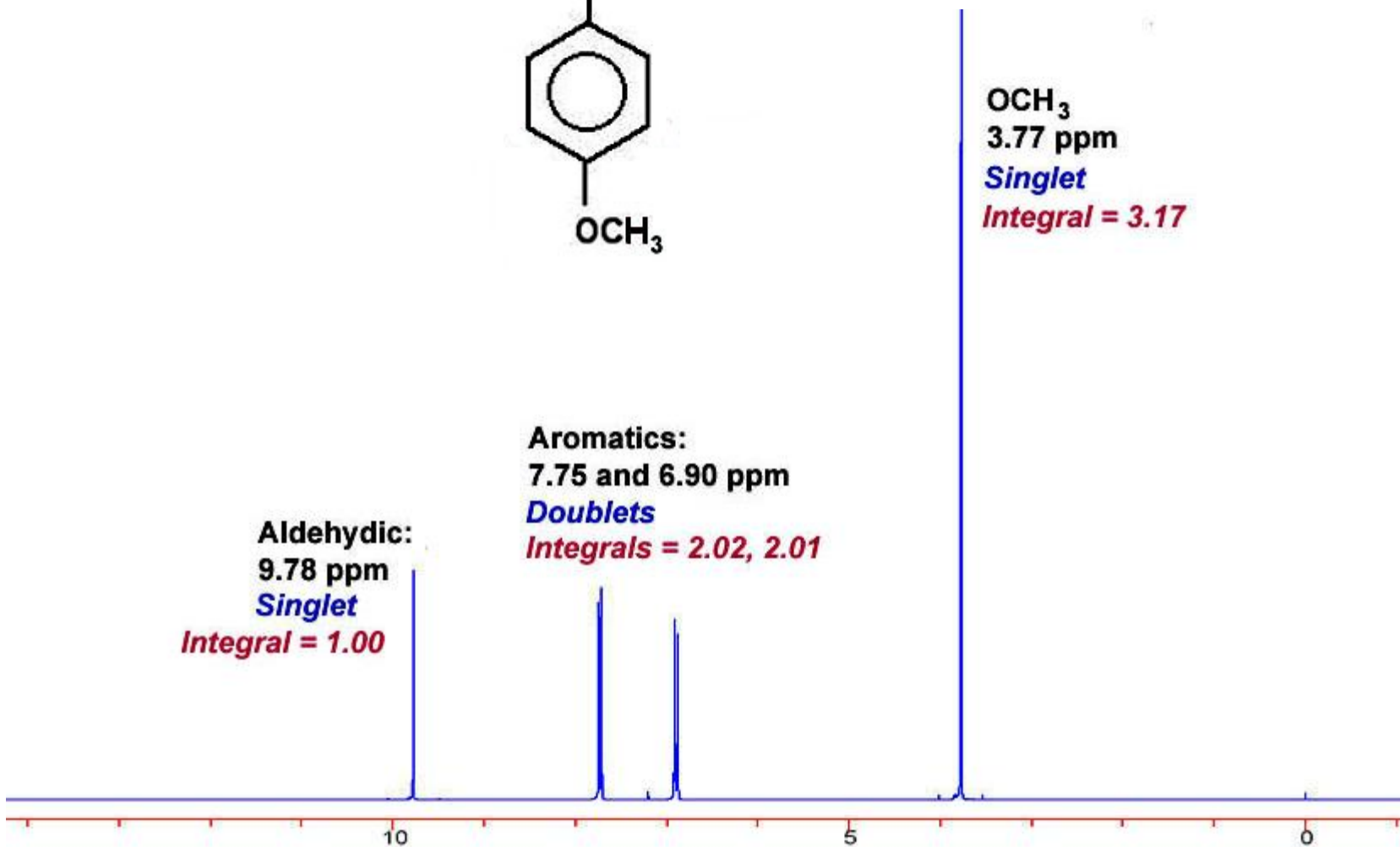
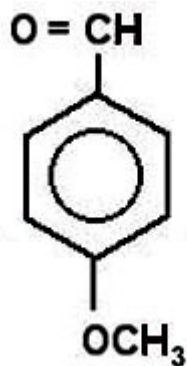
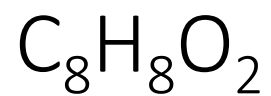


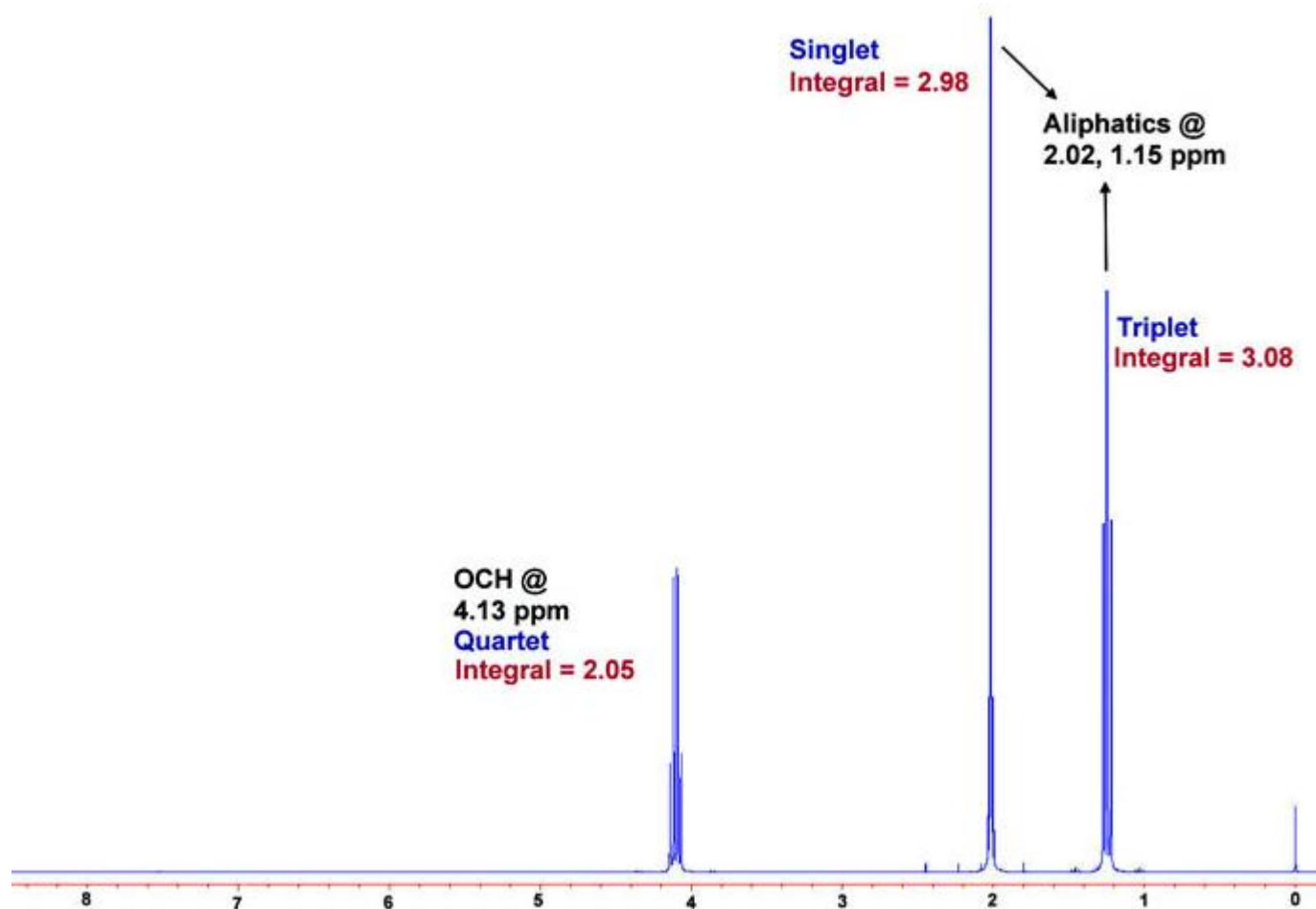
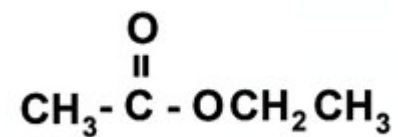
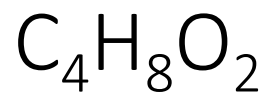


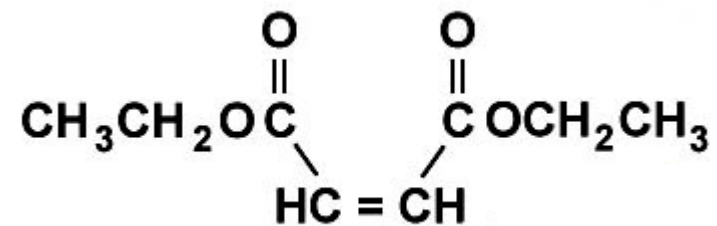
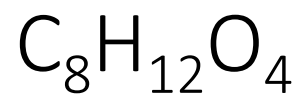


$C_{10}H_{14}$

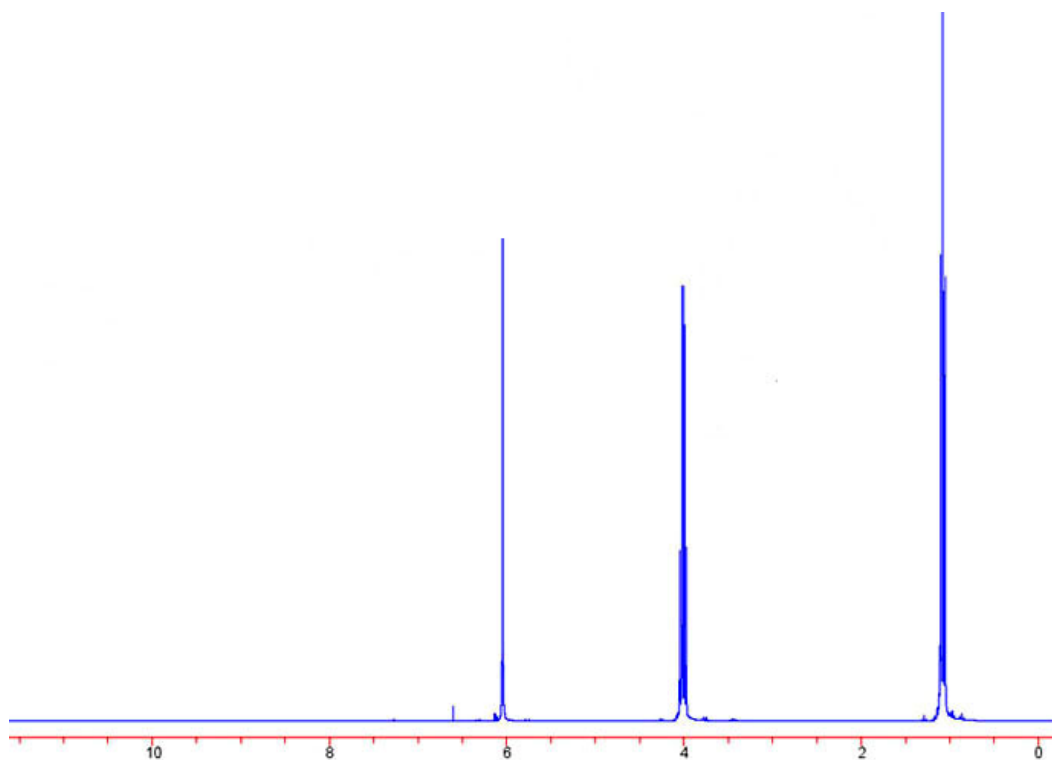


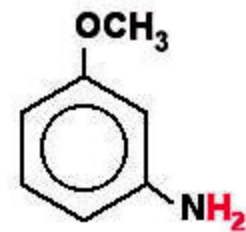
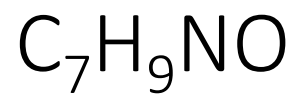




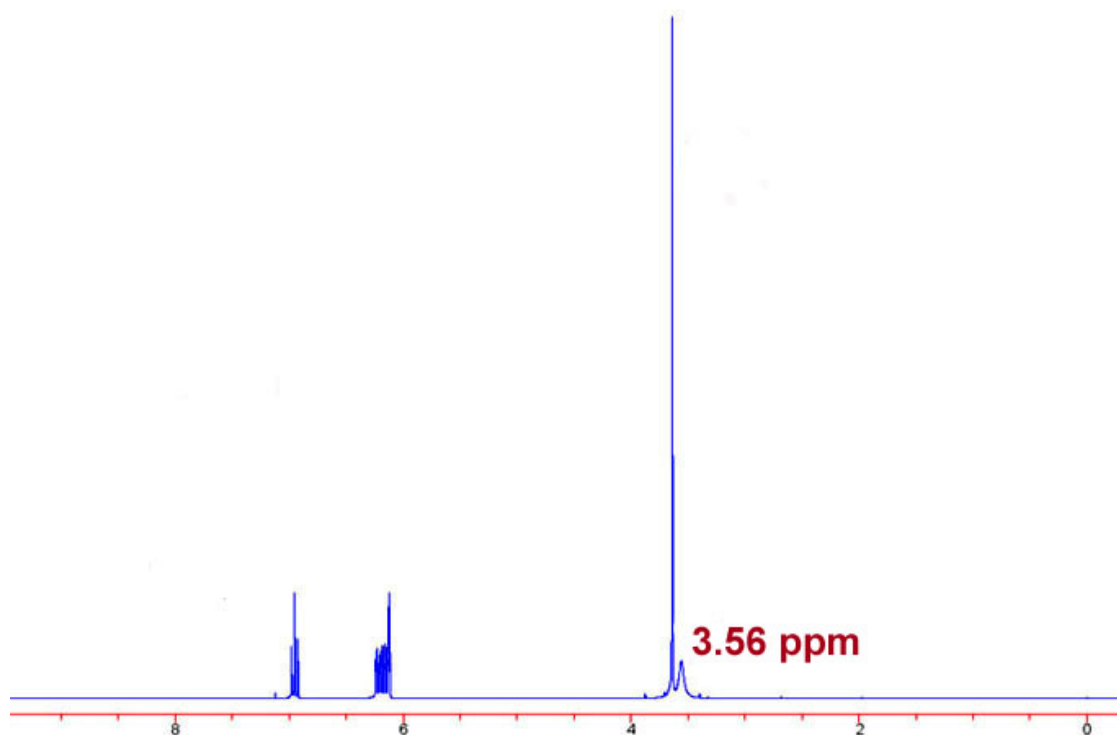


Shift (ppm)	Area
6.05	1.00
4.01	2.00
1.08	3.12





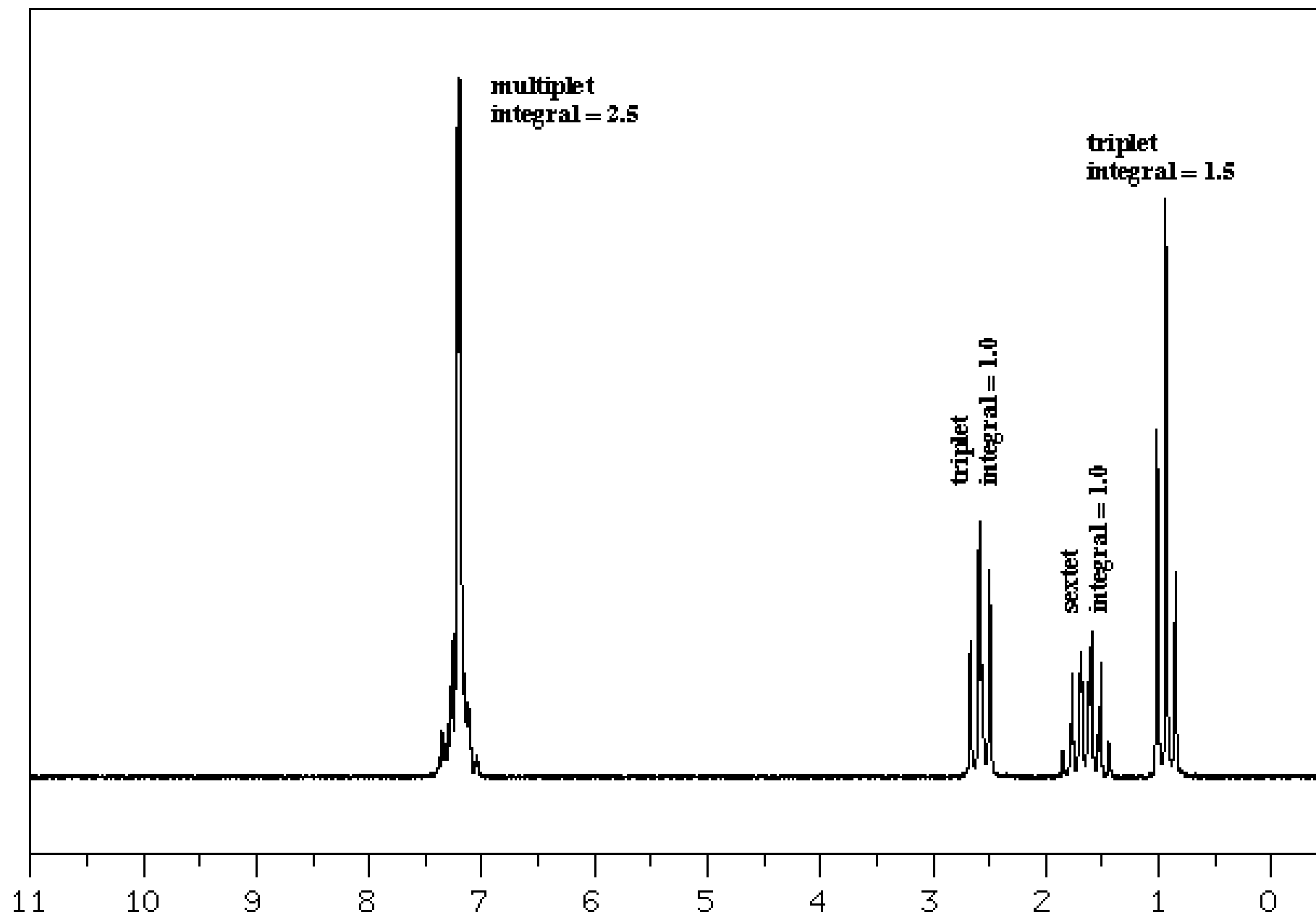
Shift (ppm)	Area
6.93	0.90
6.0-6.2	2.89
3.62	3.00
3.56	3.00



KOMBİNE SORULAR

SORU 1

- MS: $m/z = 120$ (M+, %48); $m/z = 121$ (M+1 , %4,85); $m/z = 122$ (M+2, %0,1 den az)



SORU 2

- **Mass Spectrum:** $m/z = 174$ (M, 28%); $m/z = 175$ (M+1, 2.58%); $m/z = 176$ (M+2, less than 0.1%).
- **^{13}C -NMR** (ppm): 170.1 (singlet), 61.2 (triplet), 46.1 (doublet), 13.9 (quartet), 13.5 (quartet)

