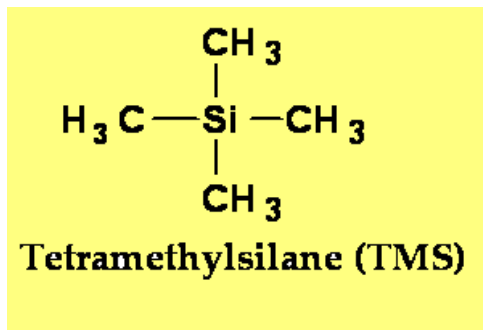


NMR SPEKTROSKOPİSİ

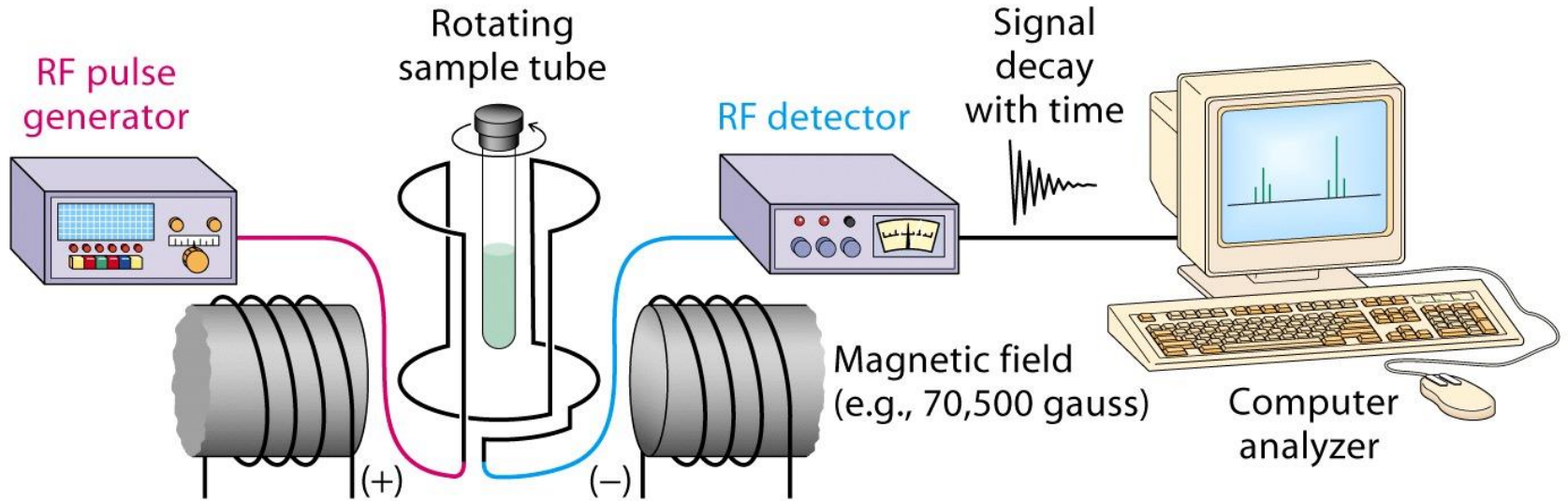
Nükleer **M**ağnetik **R**ezonans

NMR

- H ve C atomlarının çevresi hakkında bilgi verir
- Atomların bağlanış sırasını verir
- Streakimyasal ilişkileri açıklar
 - _ Bir çekirdeğin rezonans frekansı bir referansın rezonans frekansına karşılık okunur.
 - _ Bu referans bileşik tüm dünyada kabul gören tetrametilsilan (TMS) dır.



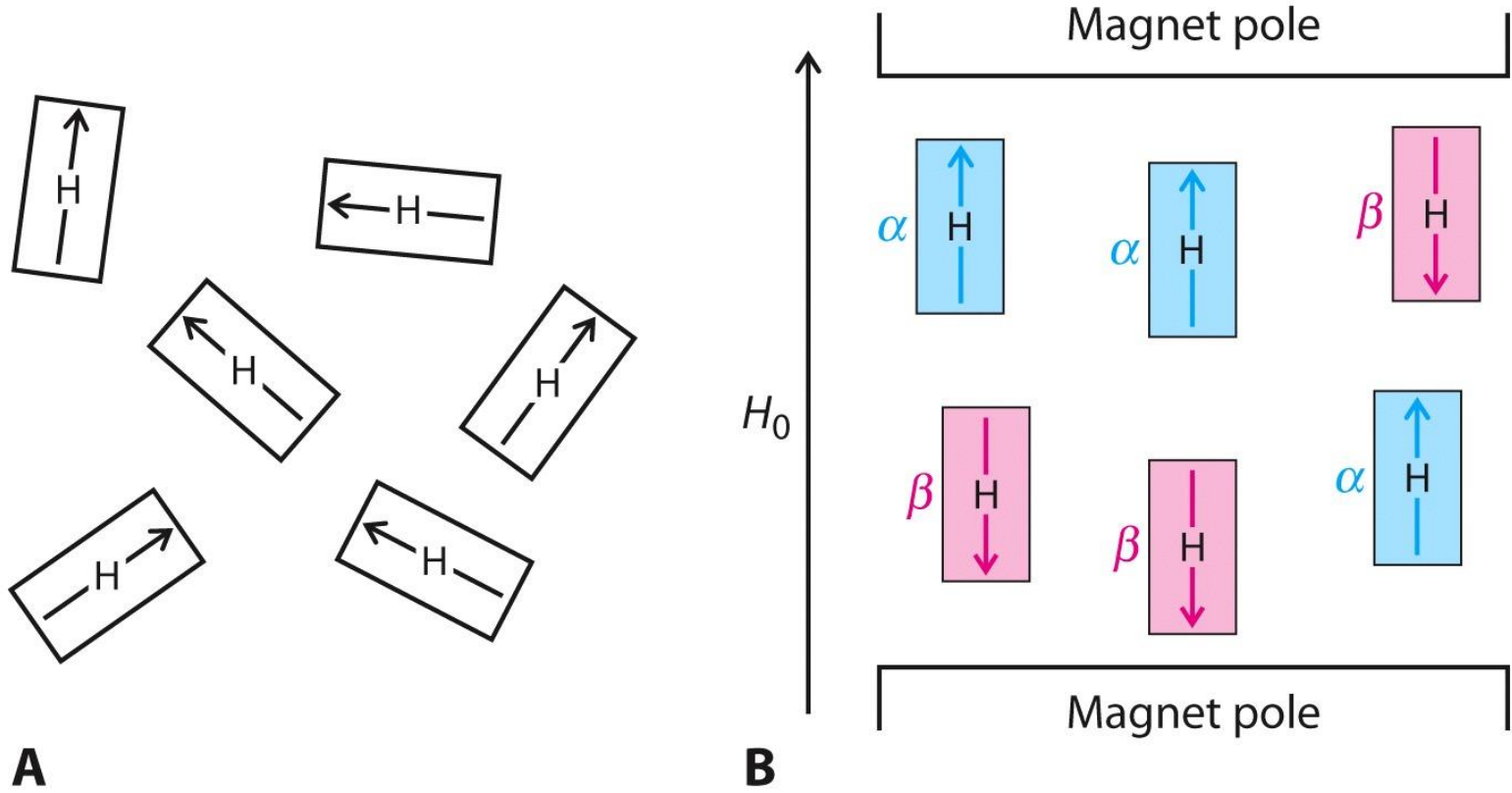
NMR Spektrometresi



- NMR spektrometresinde bulunan birimler
 - güçlü bir mıknatıs
 - radyo frekans jeneratörü
 - radyo frekans detektörü
 - örnek tüpü
- Örnek D_2O , CDCl_3 , CD_2Cl_2 veya $\text{THF-}d_8$ ile çözülür, örnek tüpüne konular ve ardından

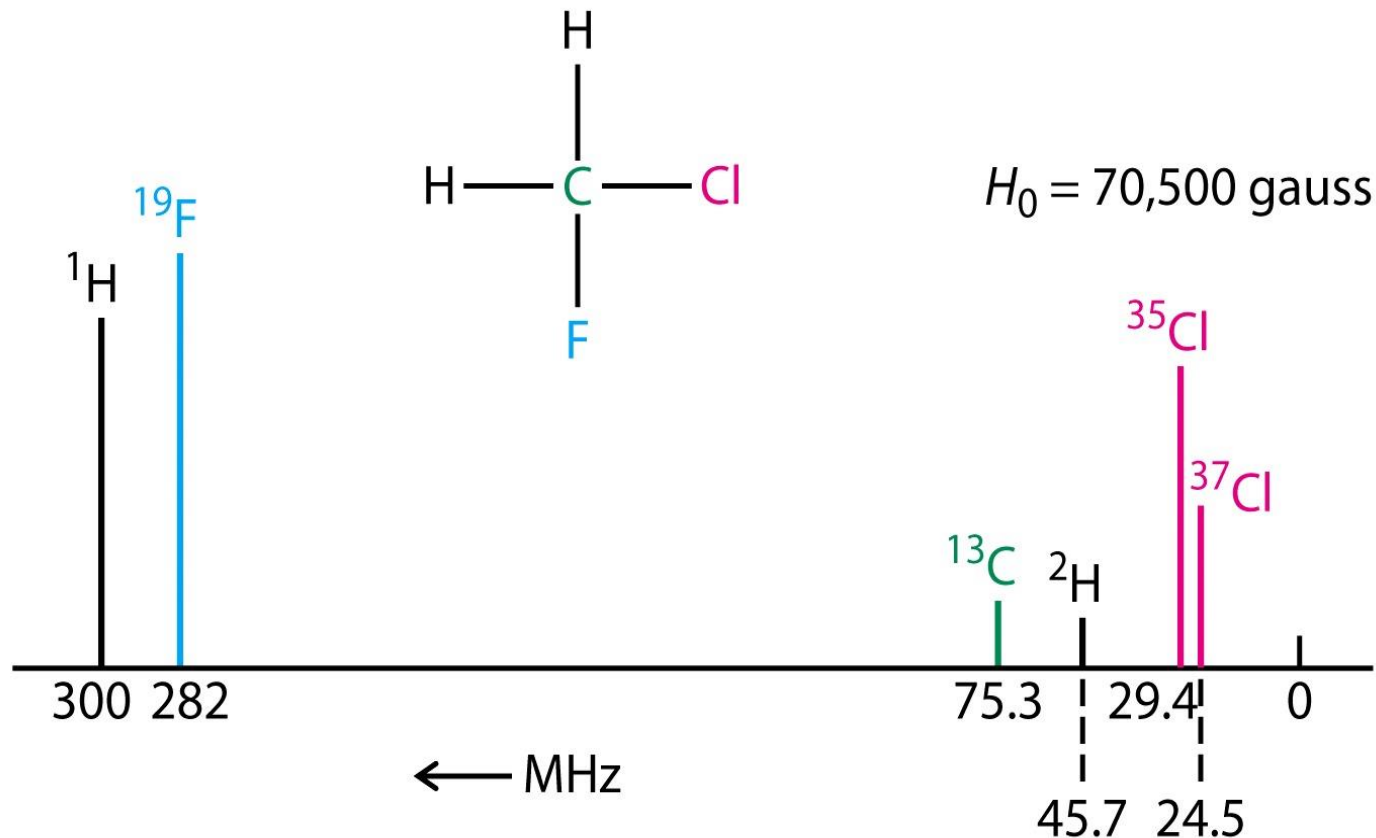


Dışardan uygulanan magnetik alan etkisiyle Protonların oluşturduğu mıknatis alanının düzenlenmesi



$\alpha:\beta$ oranı $\sim 1:1$

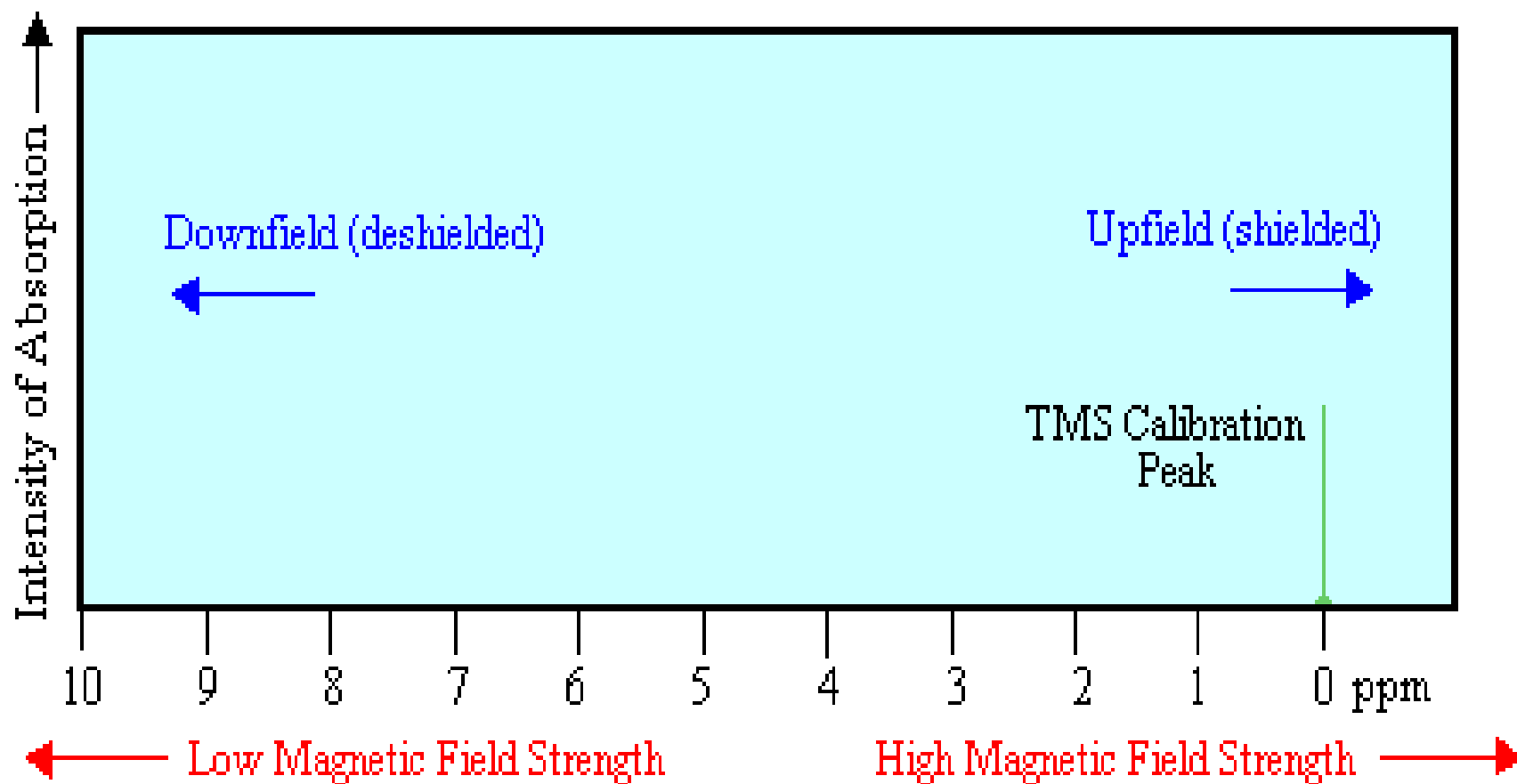
Tipik bir NMR Spektrumu: Aktif Elementler farklı frekanslarda absorpsiyon yapar



NMR da ΔE nedir?

- Çekirdek normal koşullarda rastgele hareket eder ve küçük bir mıknatıs gibi davranır.
- Ancak çekirdek bir magnetik alanda bulunursa H_0 , düzenli dönmeye başlarlar.
- Bu dönme hareketi sonucu oluşturduğu minik mıknatıs alan uygulanan magnetik alanla aynı yönde (α , düşük enerji) veya zıt yönde (β , yüksek enerji) dönmeye başlar
- $\Delta E = h\nu_0$ (rezonans frekansı; doğrudan enerji farkı ile ilişkilidir)

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.

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 hissedecekken, 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.

Kimyasal kayma

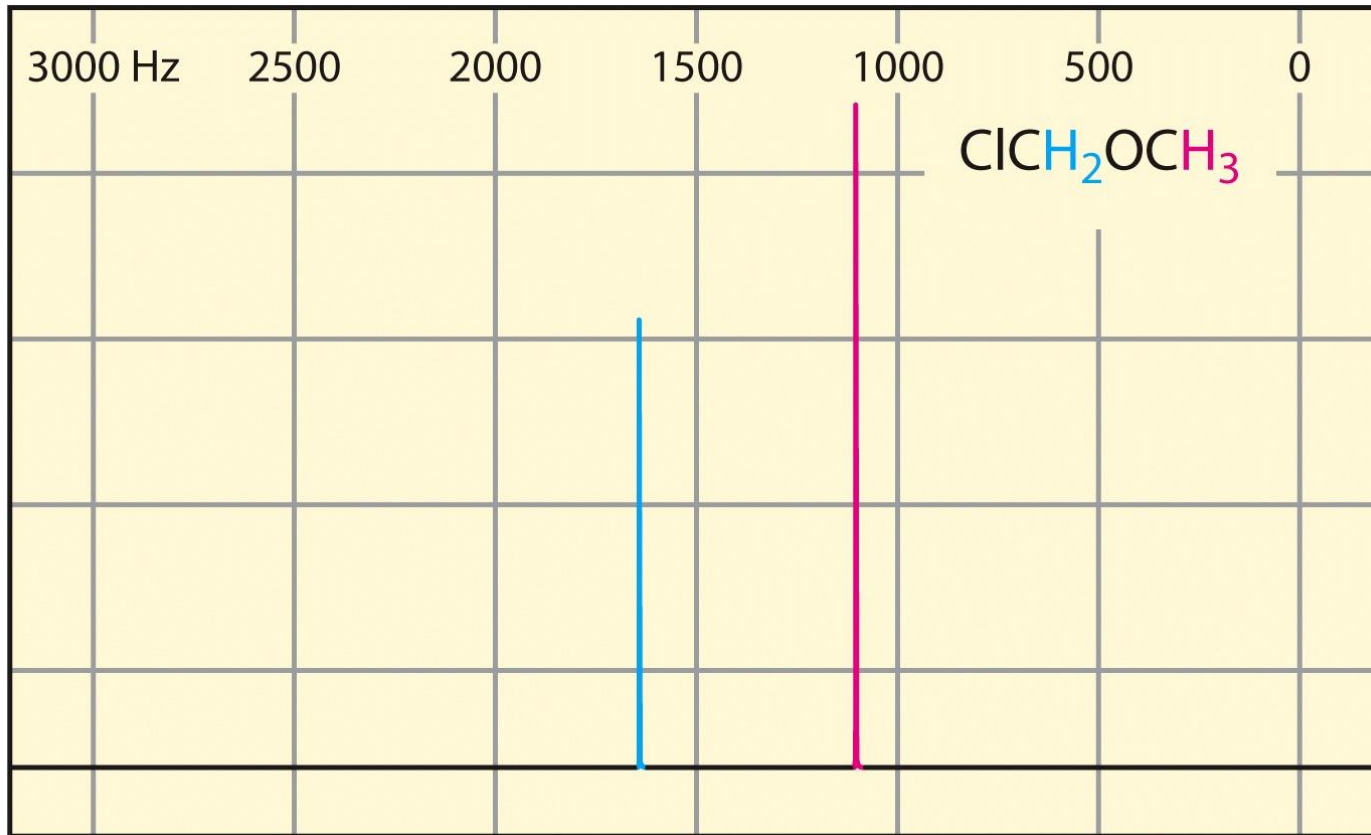
- Molekülde bir e-çeken grup varsa,
 CH_3Cl
 - Cl kovalent bağ e üzerine çeker ve H çekirdekleri üzerinden perde uzaklaşır (deshielding) dolayısıyla kimyasal kayma sola doğru olur.
- Sonuç olarak H çevresinde bulunan elektronlar kimyasal kaymayı belirler.

- Proton (^1H) 0 – 12 ppm arasında bir kimyasal kaymaya sahiptir.
- Karbon (^{13}C) 1 - 250 ppm arasında bir kimyasal kaymaya sahiptir.

!!!!!!

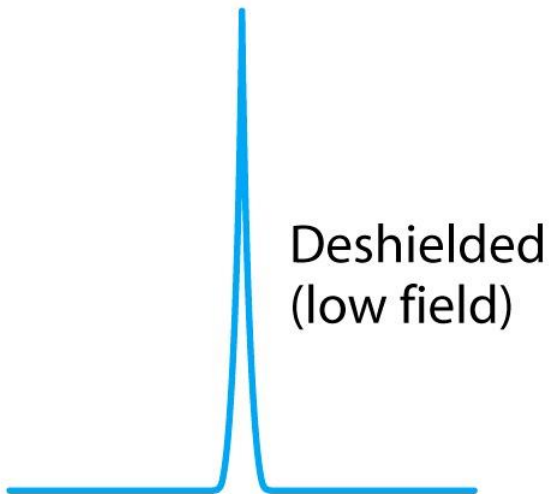
Kimyasal olarak eşdeğer olan protonlar aynı kimyasal kaymalar gösterir.

Kimyasal olarak eşdeğer olan protonlar arasında spin-spin yarıлма etkileşimleri gözlenmez.

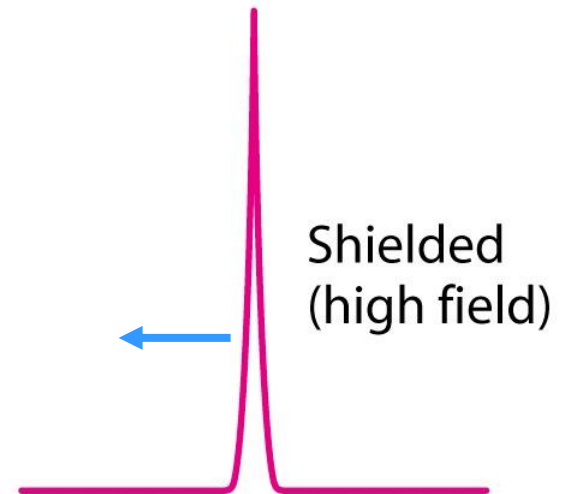


Neden iki pik var? → kimyasal kayma

Absorption for H^+

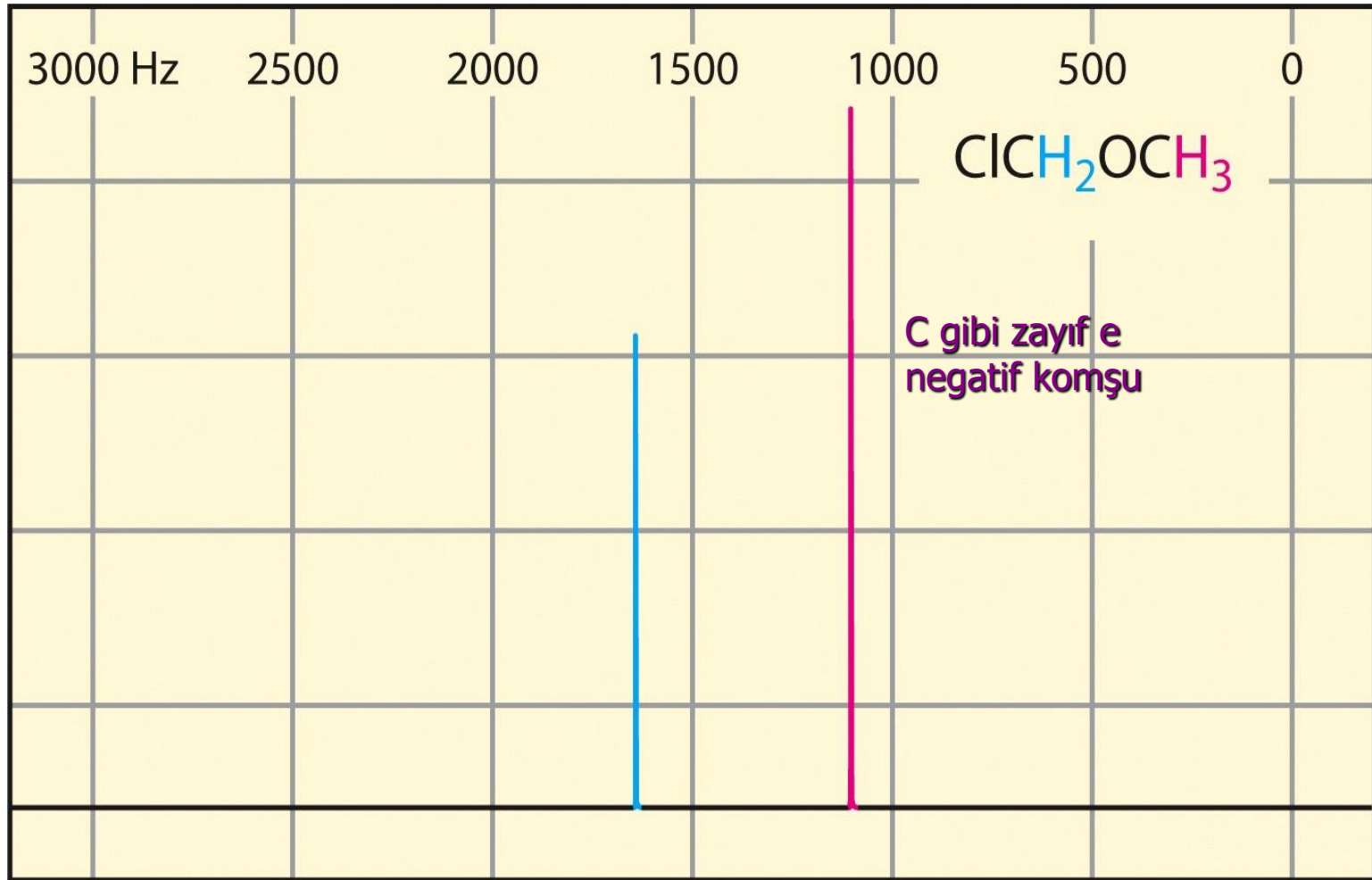


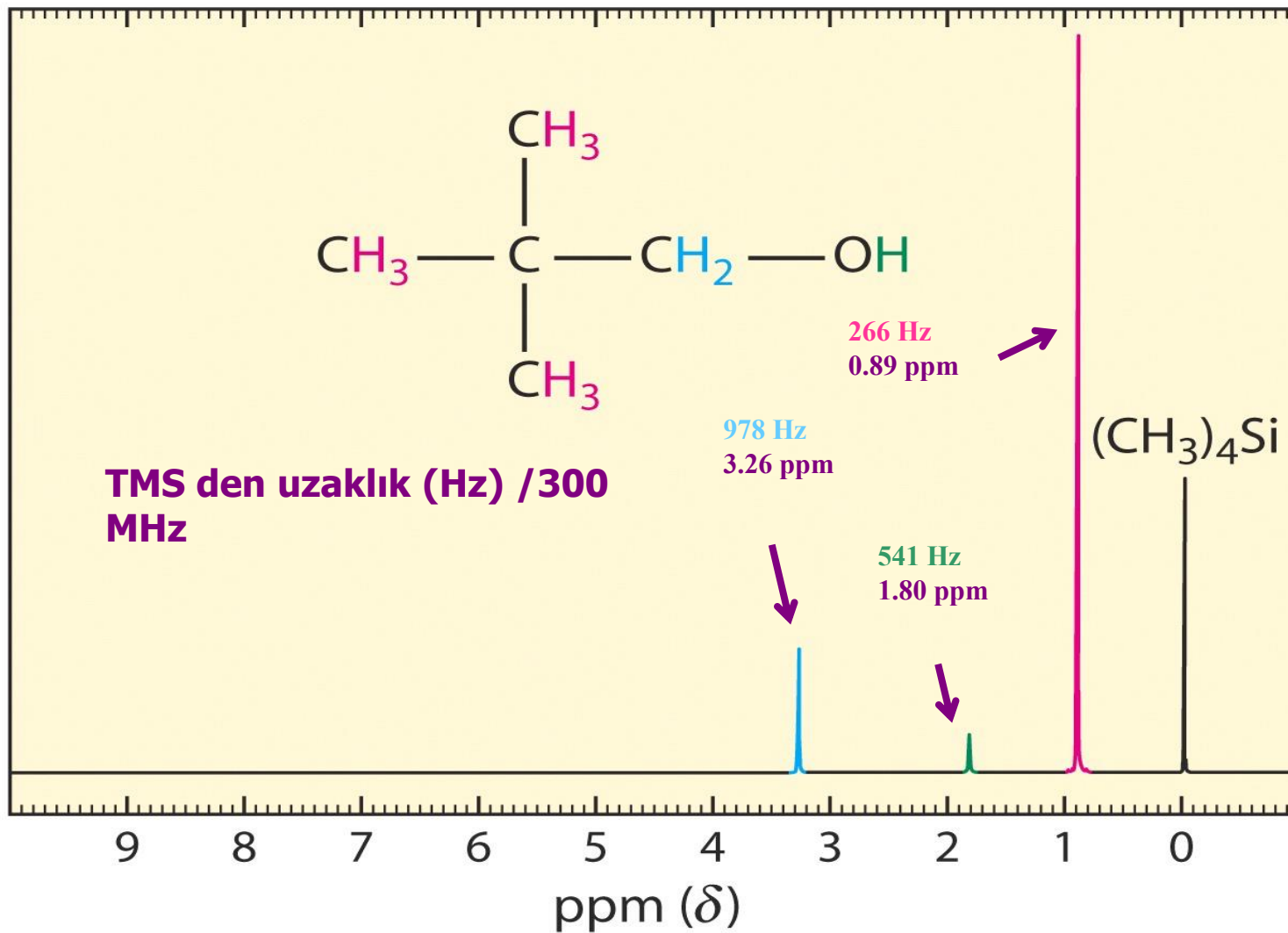
Absorption for $\text{—}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{—H}$



Eğer substituent bir **e-negatif** grupsa, perdeleme azalır ve kimyasal kayma sola doğru olur.

Cl ve O gibi iki e negatif komşu





Kimyasal Kayma: ^1H -NMR

Type of H	δ	Type of H	δ
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0	ROH	0.5-6.0
RCH_3	0.9	RCH_2OR	3.3-4.0
RCH_2R	1.2-1.4	R_2NH	0.5-5.0
R_3CH	1.4-1.7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCCH}_3 \end{array}$	2.1-2.3
$\text{R}_2\text{C}=\text{CRC}=\text{HR}_2$	1.6-2.6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCCH}_2\text{R} \end{array}$	2.2-2.6
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2.0-3.0		
ArCH_3	2.2-2.5		
ArCH_2R	2.3-2.8		

Genel NMR Kaymaları

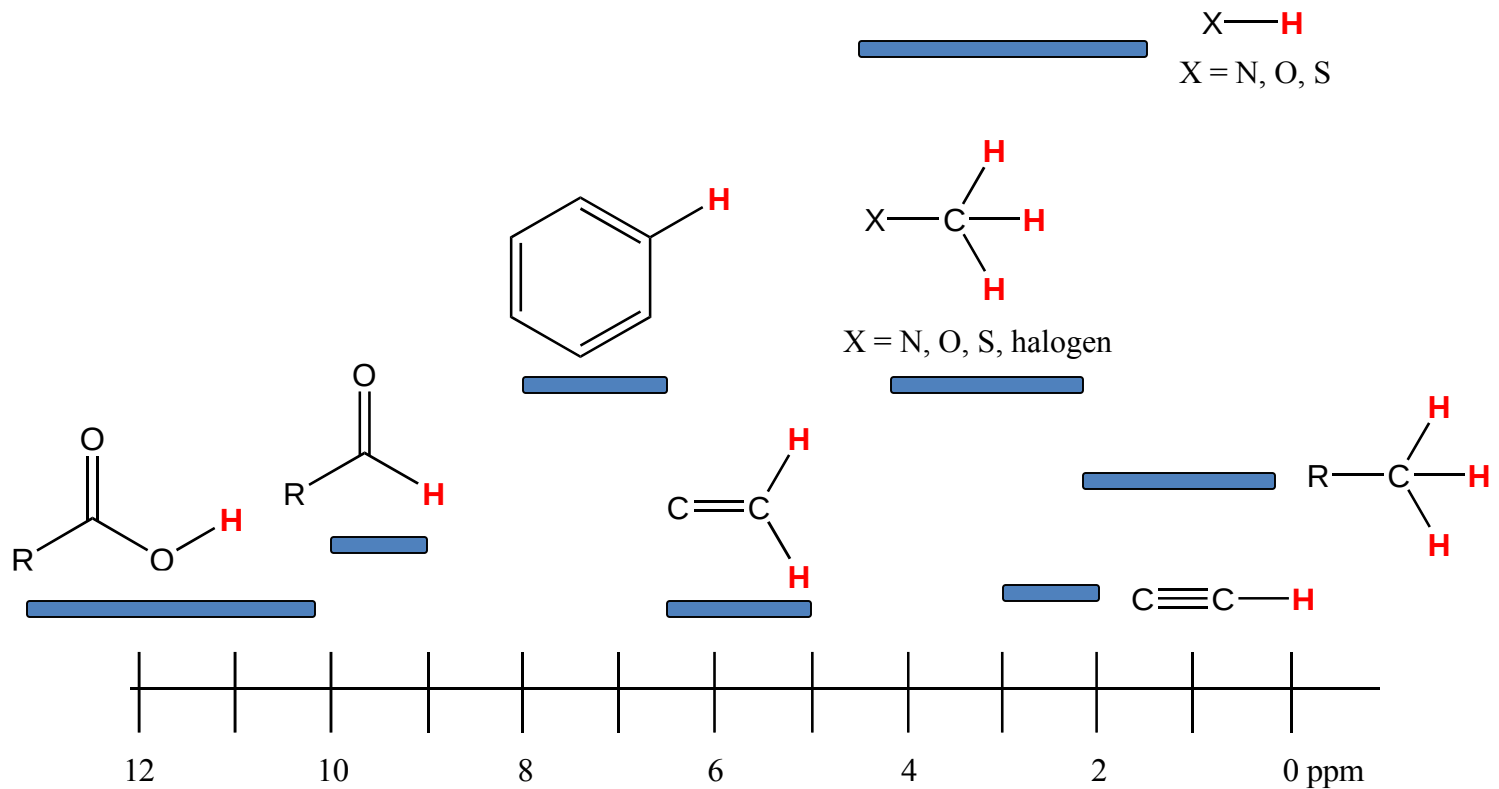


TABLE 10-2

Typical Hydrogen Chemical Shifts in Organic Molecules

Type of hydrogen ^a	Chemical shift δ in ppm	
Primary alkyl, RCH_3	0.8–1.0	Alkane and alkane like hydrogens
Secondary alkyl, $\text{RCH}_2\text{R}'$	1.2–1.4	
Tertiary alkyl, R_3CH	1.4–1.7	
Allylic (next to a double bond), $\text{R}_2\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$	1.6–1.9	Hydrogens adjacent to unsaturated functional groups
Benzylic (next to a benzene ring), ArCH_2R	2.2–2.5	
Ketone, $\text{RC}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	2.1–2.6	
Alkyne, $\text{RC}\equiv\text{CH}$	1.7–3.1	Hydrogens adjacent to electronegative atoms
Chloroalkane, RCH_2Cl	3.6–3.8	
Bromoalkane, RCH_2Br	3.4–3.6	
Iodoalkane, RCH_2I	3.1–3.3	
Ether, $\text{RCH}_2\text{OR}'$	3.3–3.9	
Alcohol, RCH_2OH	3.3–4.0	
Terminal alkene, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6–5.0	Alkene hydrogens
Internal alkene, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}\begin{smallmatrix} \text{R}' \end{smallmatrix}$	5.2–5.7	
Aromatic, ArH	6.0–9.5	
Aldehyde, $\text{RCH}\begin{smallmatrix} \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	9.5–9.9	
Alcoholic hydroxy, ROH	0.5–5.0	(variable)
Thiol, RSH	0.5–5.0	(variable)
Amine, RNH_2	0.5–5.0	(variable)

^aR, R', alkyl groups; Ar, aromatic group (not argon).

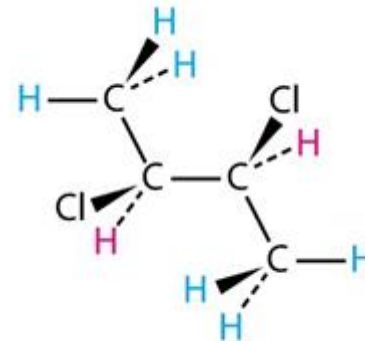
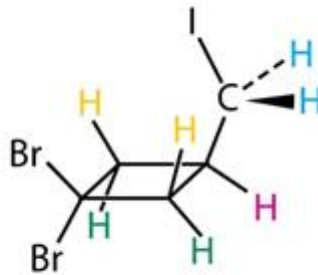
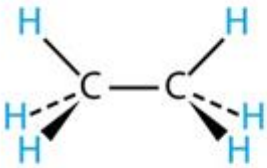
π -bağlarının kimyasal kayma üzerine etkileri

- 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

Kimyasal çevreleri aynı olan H'ler: aynı δ verir.

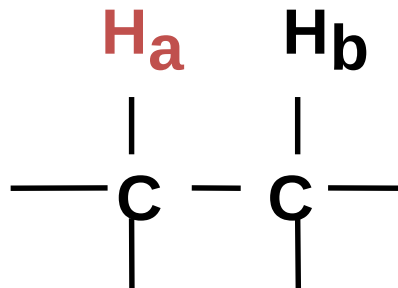


Sinyal sayısı

- 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.

Sinyal yarılmaması

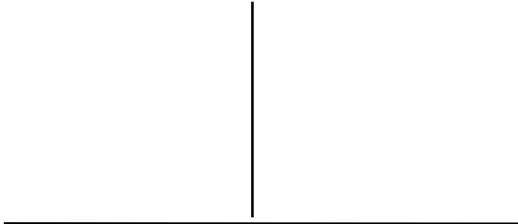
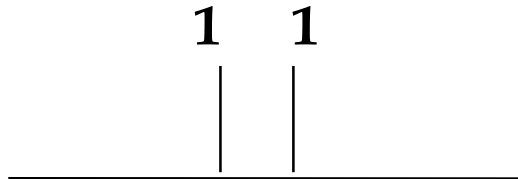
- Bir çekirdeğin kimyasal kayması bir diğerinin dönme hareketi nedeniyle etkilenirse bu ikisi “coupling” etkisindedir.
- Kimyasal olarak aynı olan H arasında “coupling” etkisi gözlenmez
- Aşağıdaki örnekte H_a , H_b nin; H_b de H_a ’nın dönme hareketinden (spin) etkilenir.



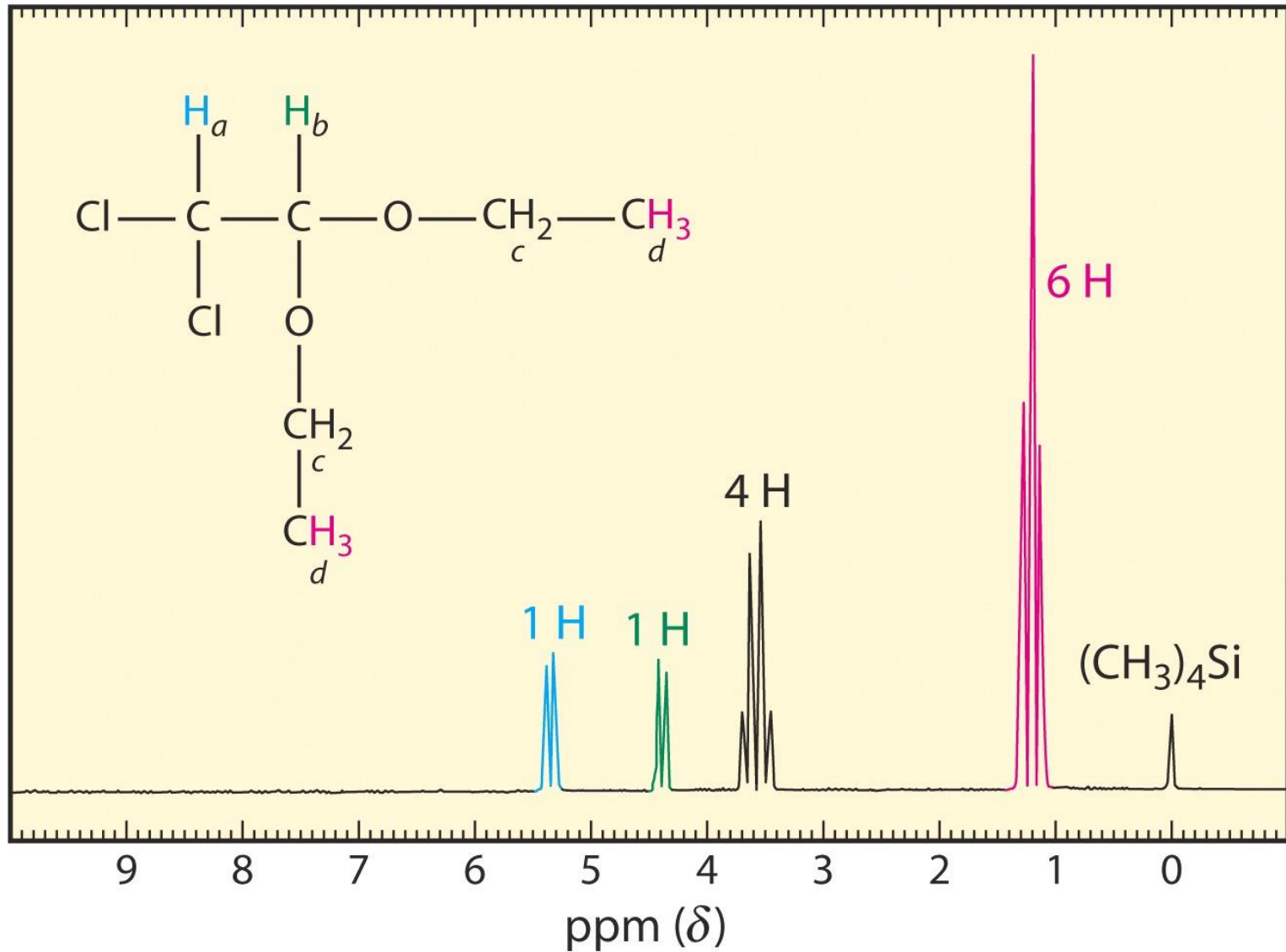
Sinyal yarılmaları ($n + 1$)

- Komşu hidrojenlerin etkisiyle NMR sinyalleri piklere yarılır.
- **($n + 1$) kuralı:** ^1H NMR sinyalleri komşu hidrojenler tarafından ($n + 1$) tane pike yarılmasına neden olurlar.
- Sinyallerdeki yarıma komşu karbonlar üzerinde bulunan farklı kimyasal çevreye sahip H lerin sayısını verir(N)
 - Yarıma olmaması: singlet (s); ikili yarıma doublet (d); üçlü yarıma triplet (t), dörtlü yarıma quartet (q), beşli yarıma quintet (quin), daha fazlası için genellikle multiplet (m)

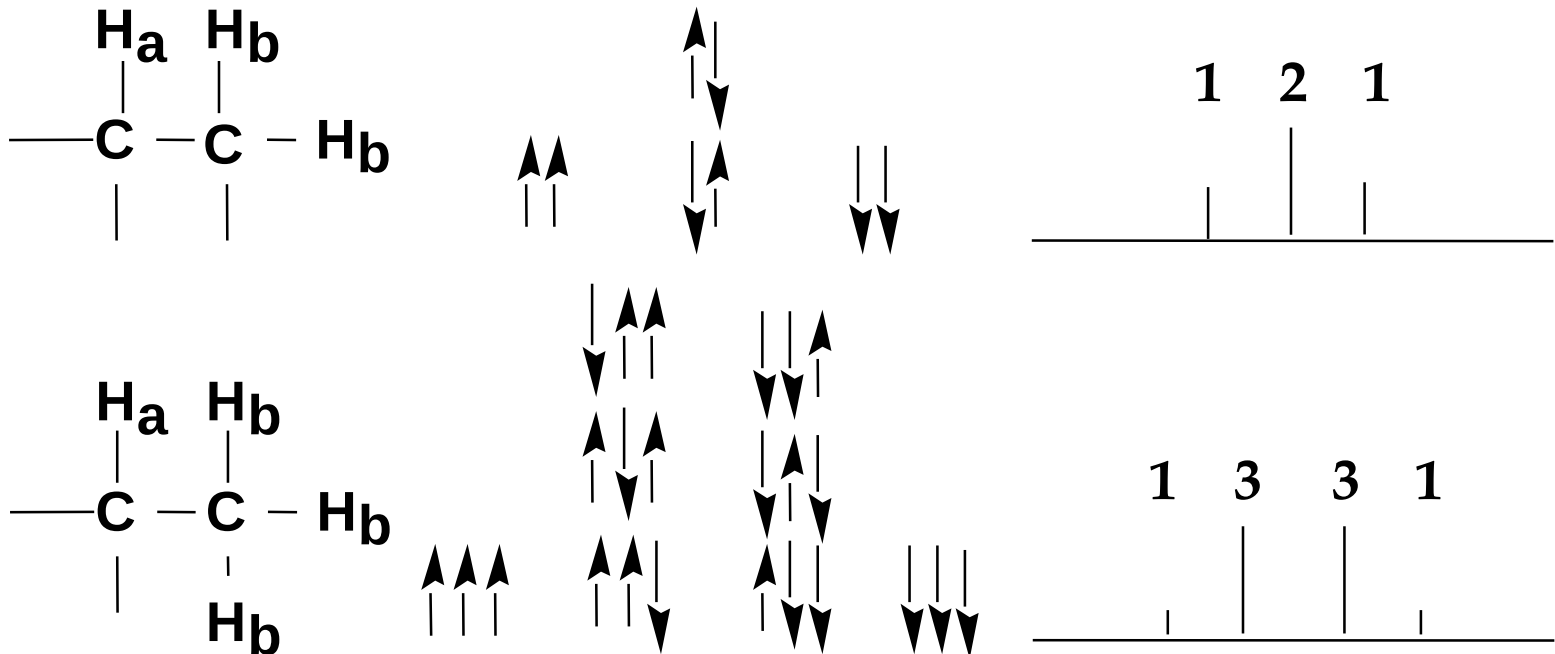
Sinyal yarılması

Structure	Spin States of H _b	Signal of H _a
$\begin{array}{c} \text{H}_a \\ \\ \text{---C---C---} \\ \quad \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{H}_a \quad \text{H}_b \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \end{array}$	$\uparrow \quad \downarrow$	

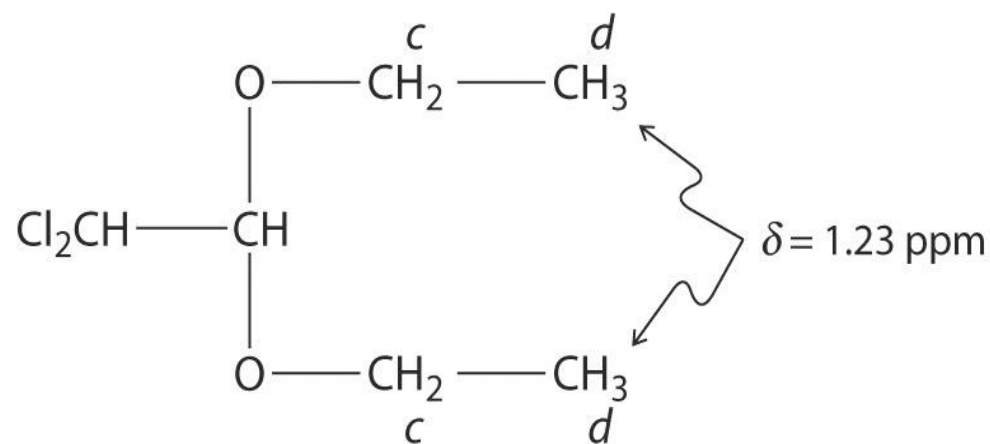
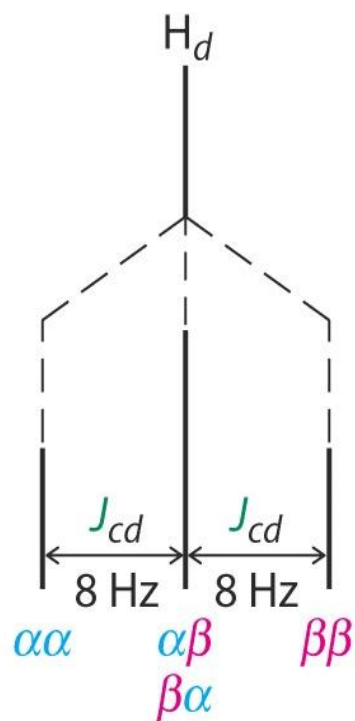
Spin-Spin yarılmaları

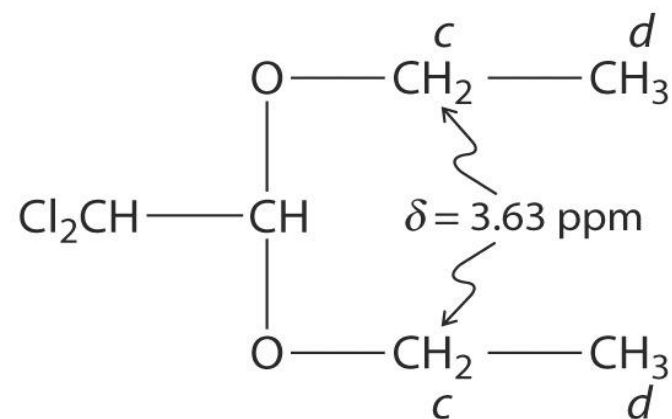
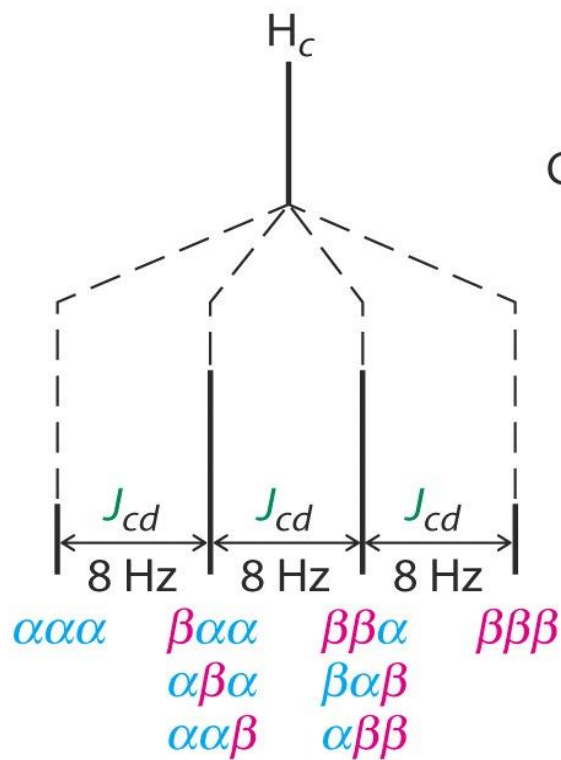


Sinyal yarılmaları



Spin orientations
of the two H_c s:



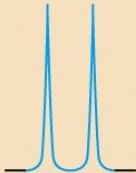
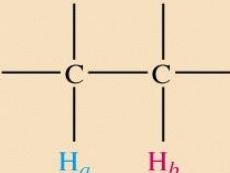
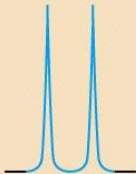
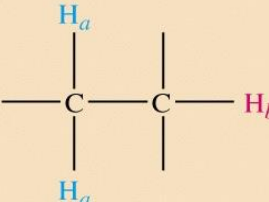
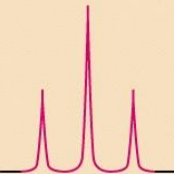
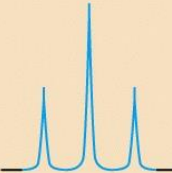
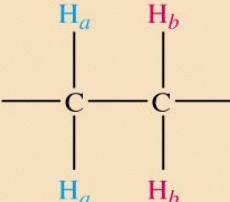
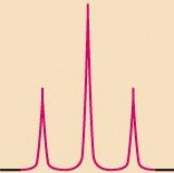


Spin orientations of
the three H_d protons:

TABLE 10-4**NMR Splittings of a Set of Hydrogens with N Equivalent Neighbors and Their Integrated Ratios (Pascal's Triangle)**

Equivalent neighboring (N) hydrogens	Number of peaks ($N + 1$)	Name for peak pattern (abbreviation)	Integrated ratios of individual peaks
0	1	Singlet (s)	1
1	2	Doublet (d)	1 : 1 
2	3	Triplet (t)	1 : 2 : 1 
3	4	Quartet (q)	1 : 3 : 3 : 1 
4	5	Quintet (quin)	1 : 4 : 6 : 4 : 1 
5	6	Sextet (sex)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1 
6	7	Septet (sep)	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

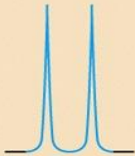
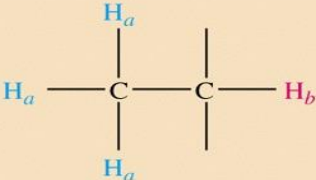
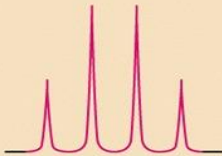
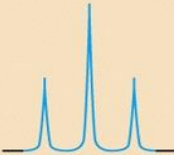
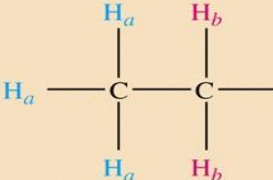
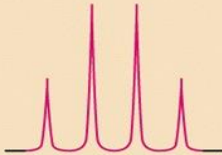
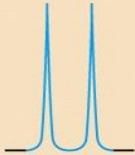
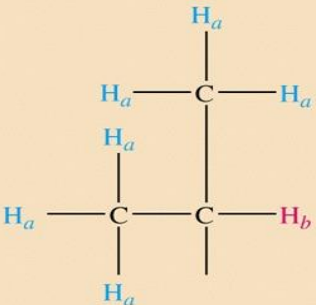
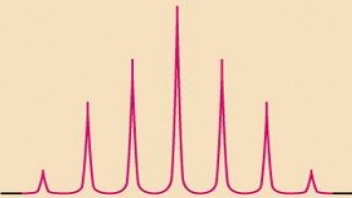
TABLE 10-5**Frequently Observed Spin-Spin Splittings in Common Alkyl Groups**

Splitting Pattern for H_a	Structure	Splitting Pattern for H_b
		
		
		

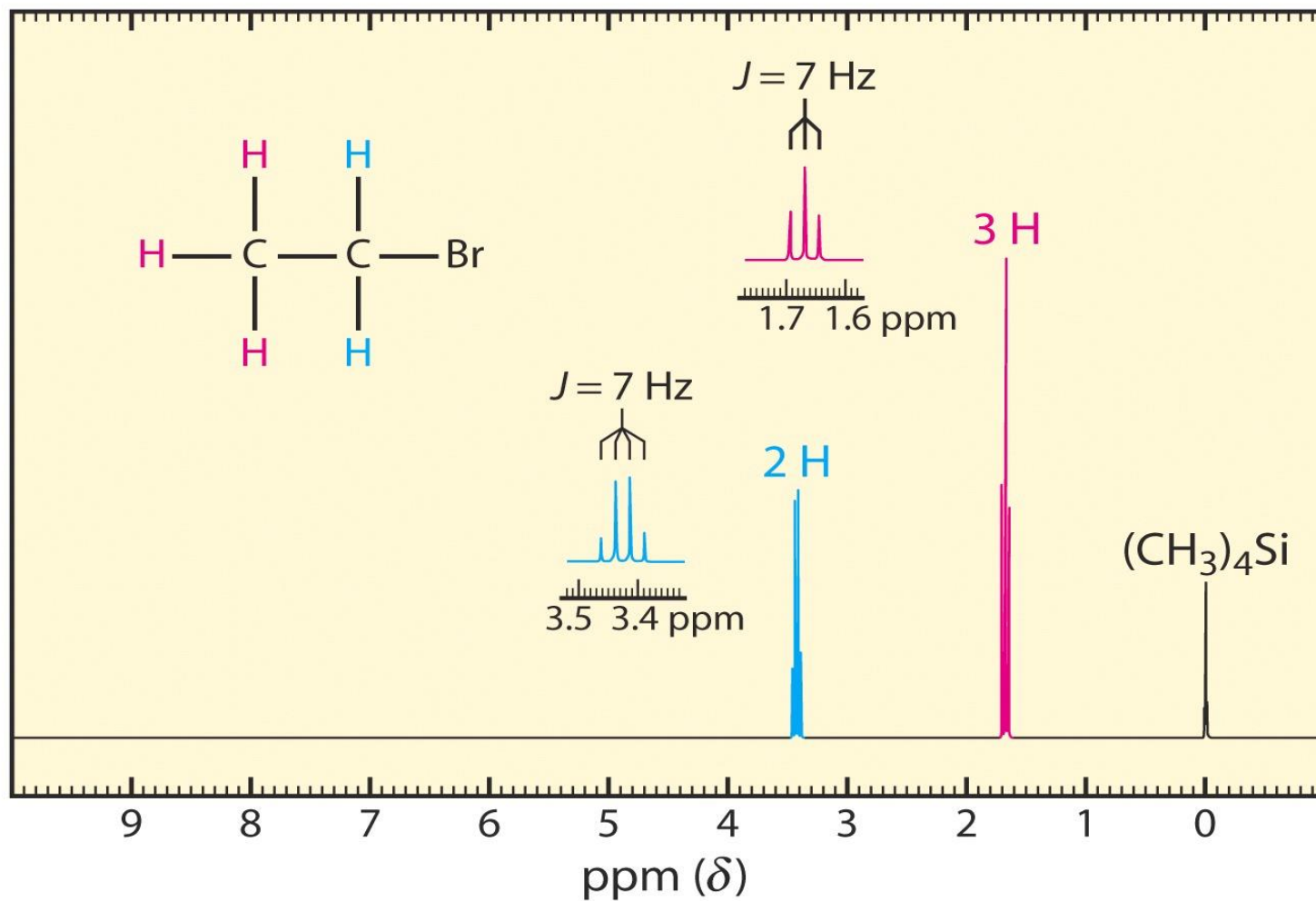
Note: H_a and H_b are assumed to have no other coupled nuclei in their vicinity.

TABLE 10-5

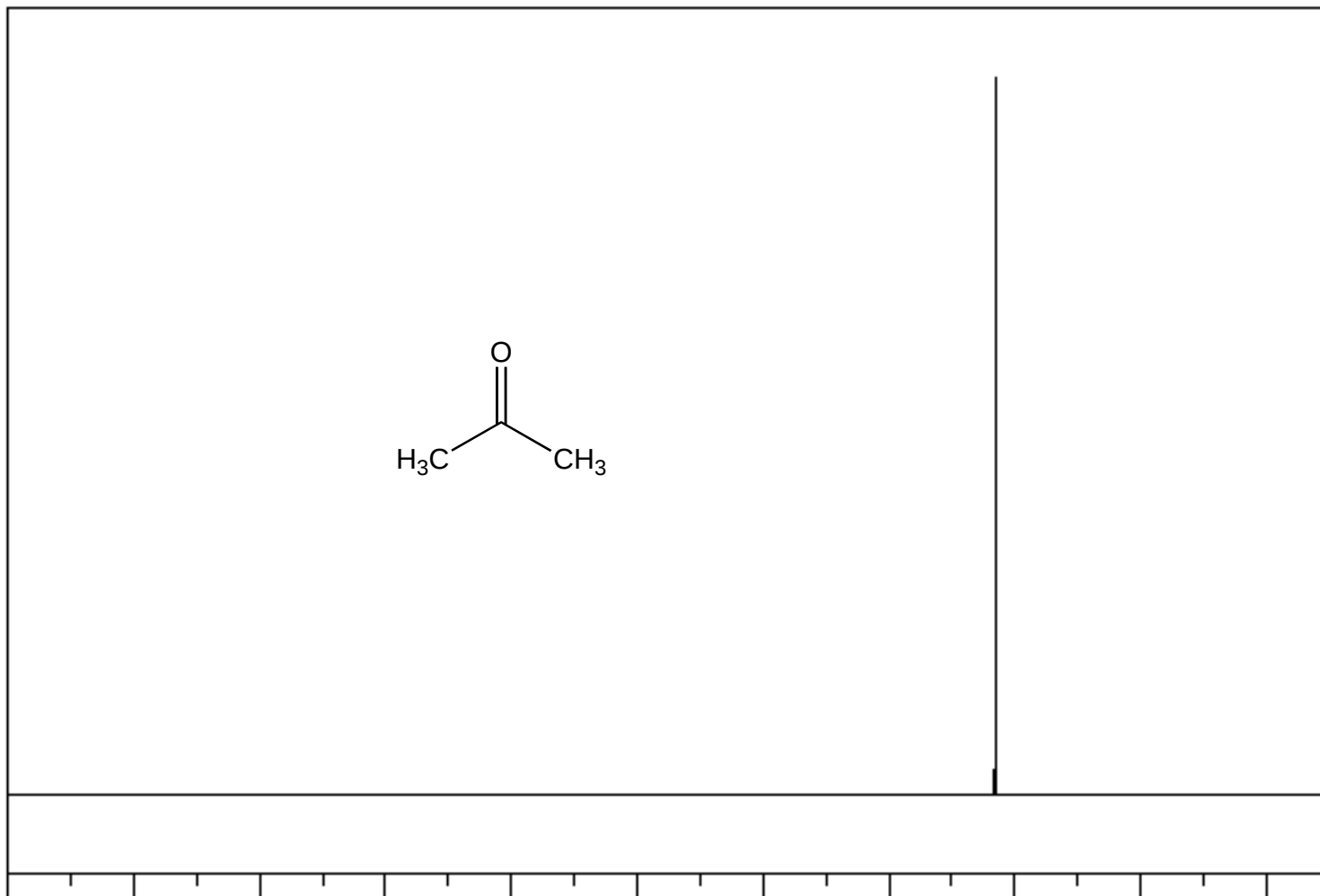
Frequently Observed Spin-Spin Splittings in Common Alkyl Groups

Splitting Pattern for H_a	Structure	Splitting Pattern for H_b
		
		
		

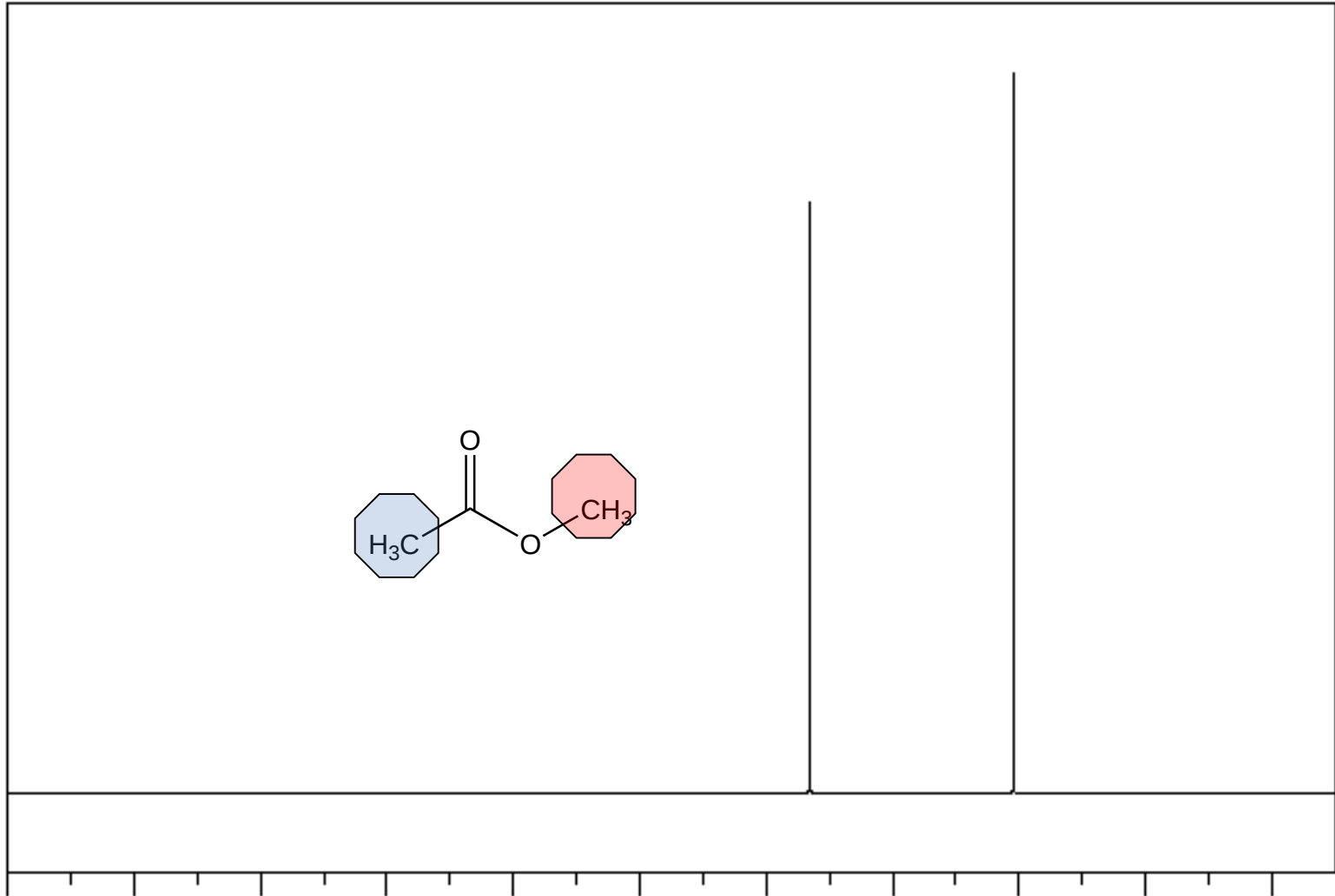
Note: H_a and H_b are assumed to have no other coupled nuclei in their vicinity.



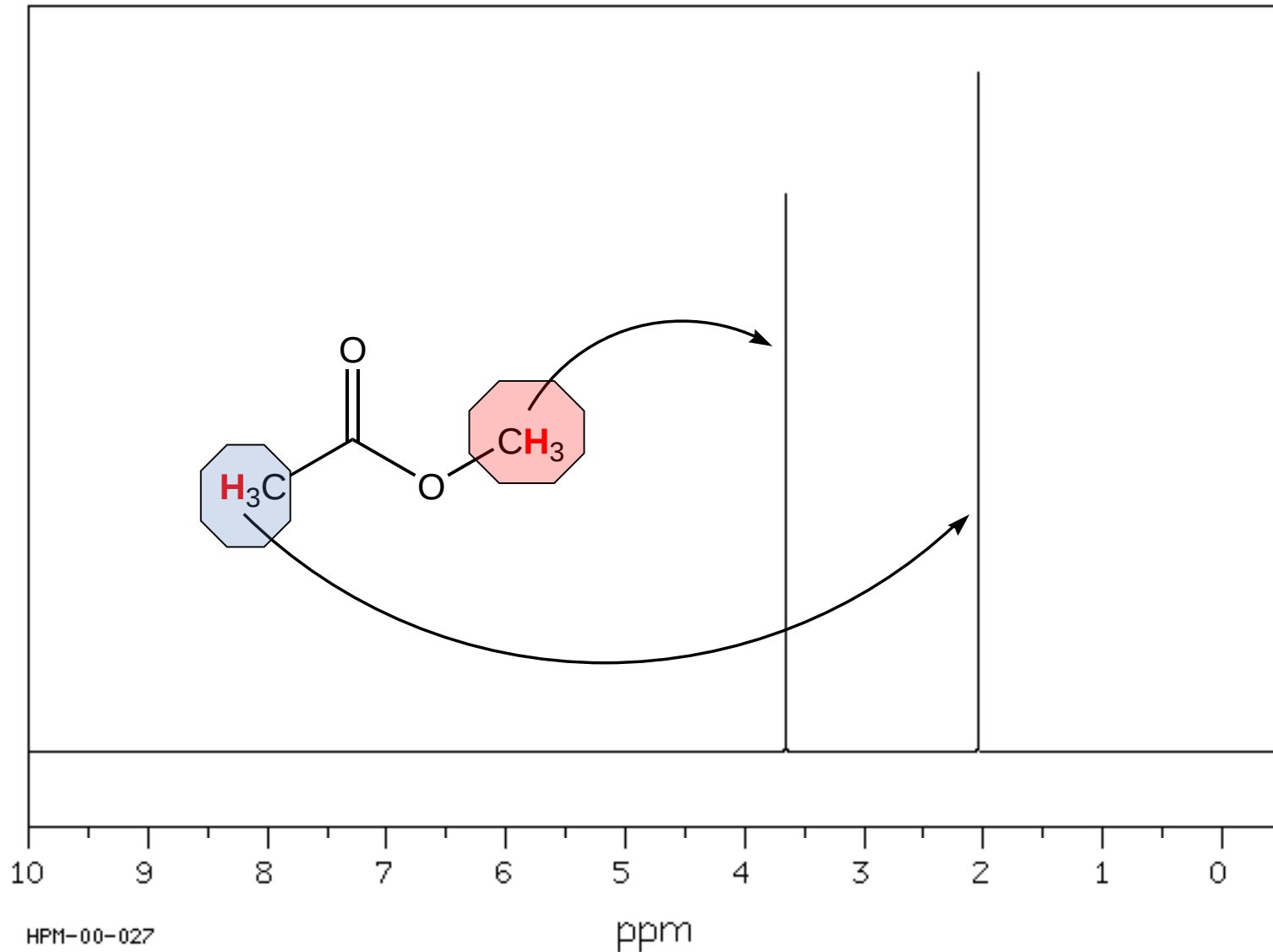
Asetonun ^1H NMR spektrumu



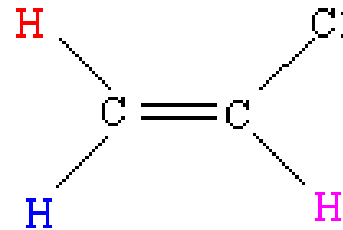
Metil asetat'ın ^1H NMR spektrumu



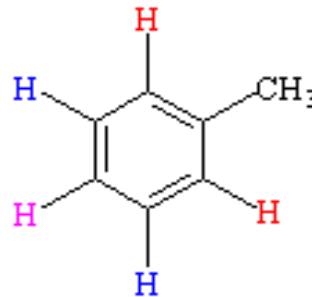
Metil asetat'ın ^1H NMR spektrumu



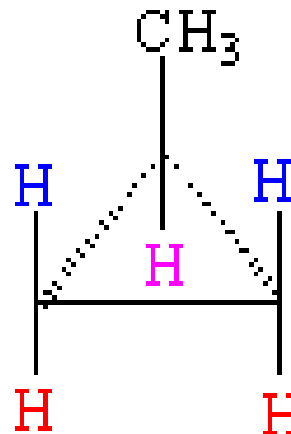
- Vinyl klorür 3 tane eşit olmayan H sahip ==> 3 NMR piki



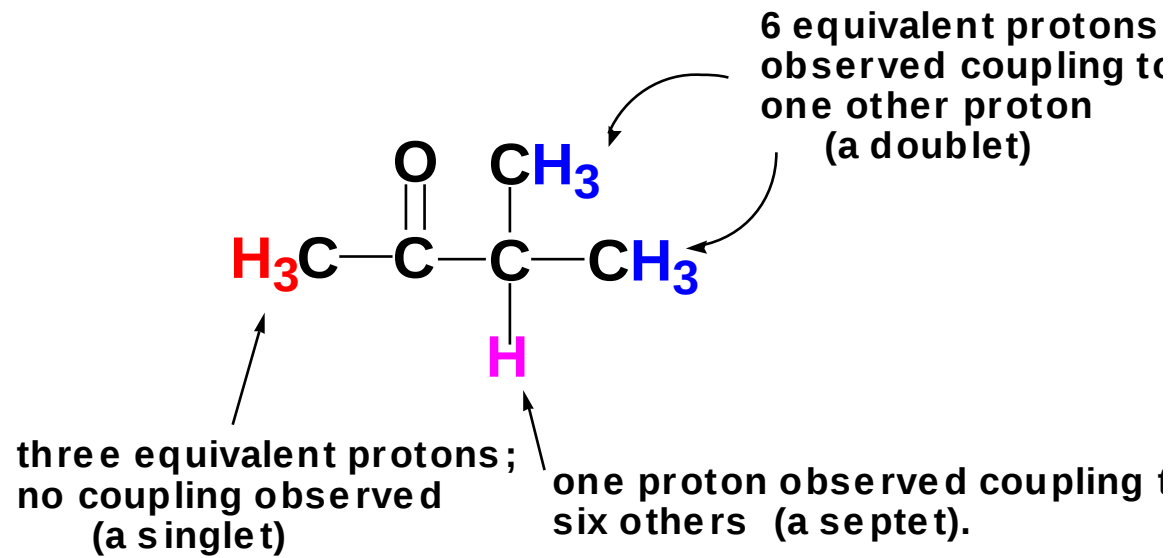
- Toluen 4 farklı H ==> 4 NMR piki



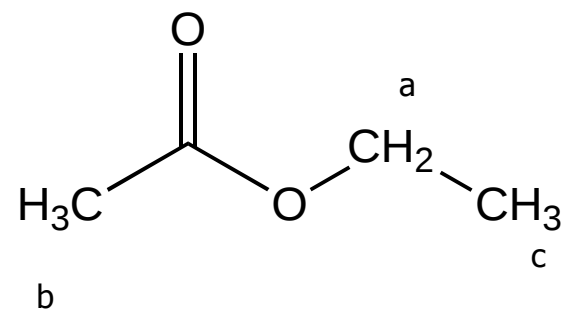
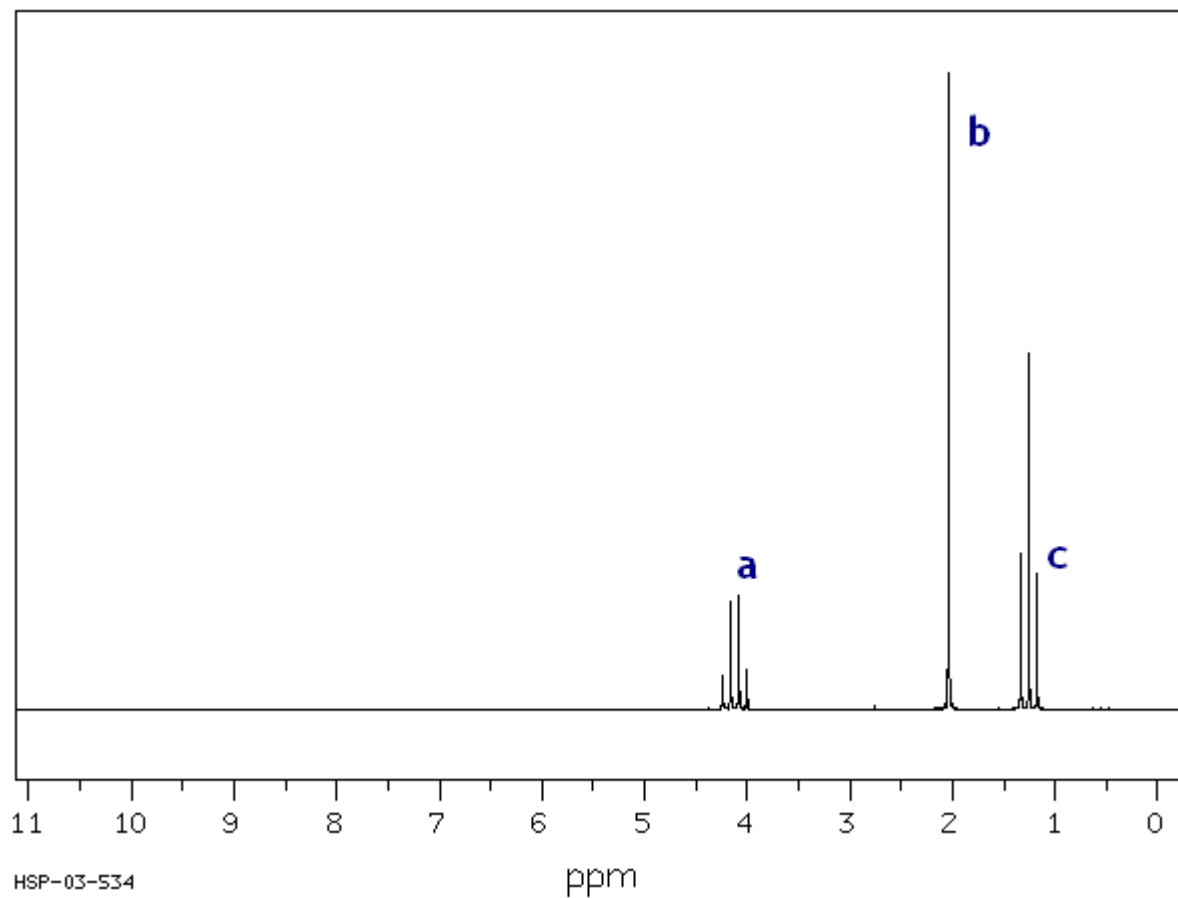
- Metilsiklopropan 4 farklı H ==> 4 NMR piki



Örnek



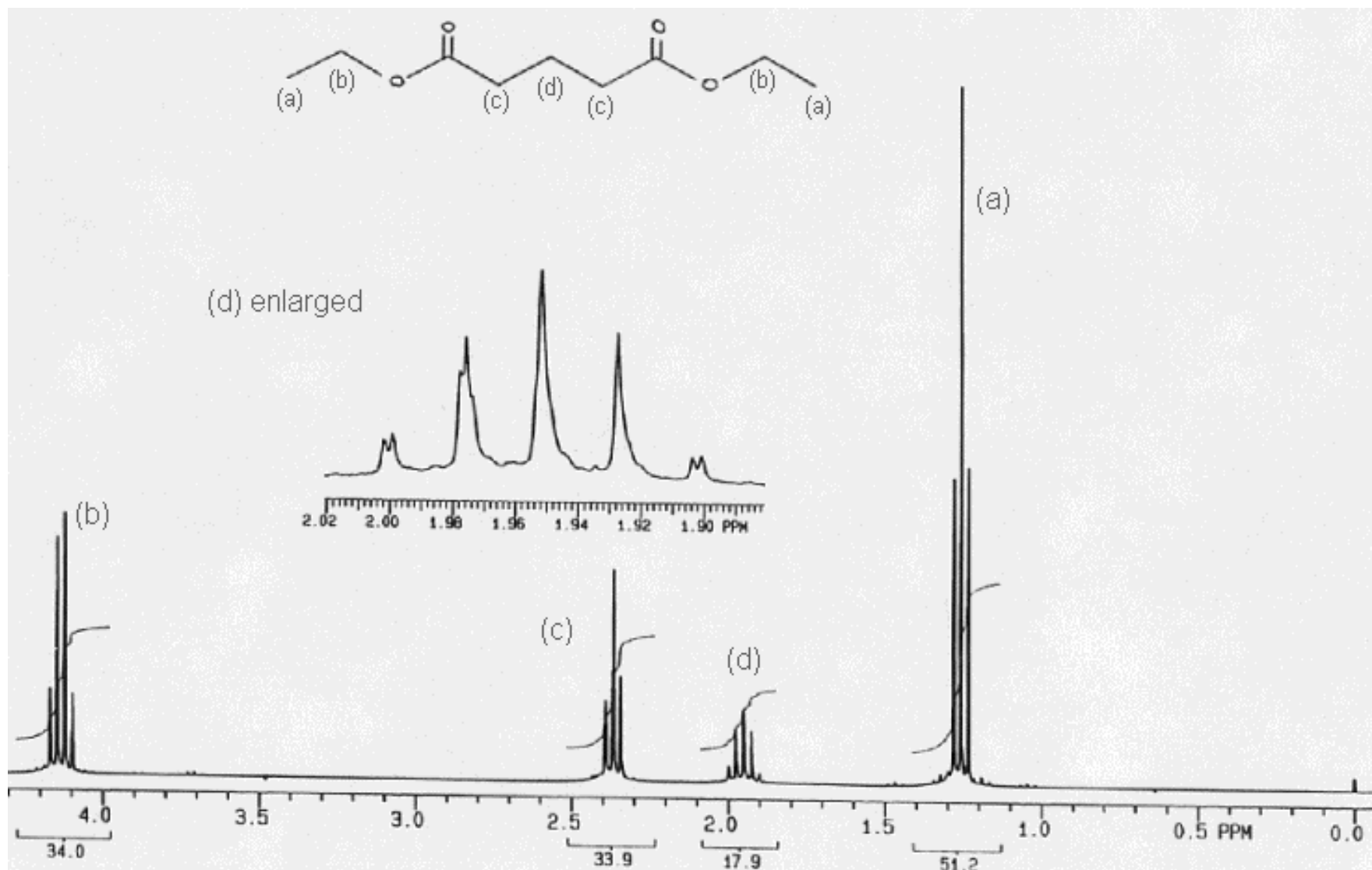
Etil asetat'ın ^1H NMR spektrumu

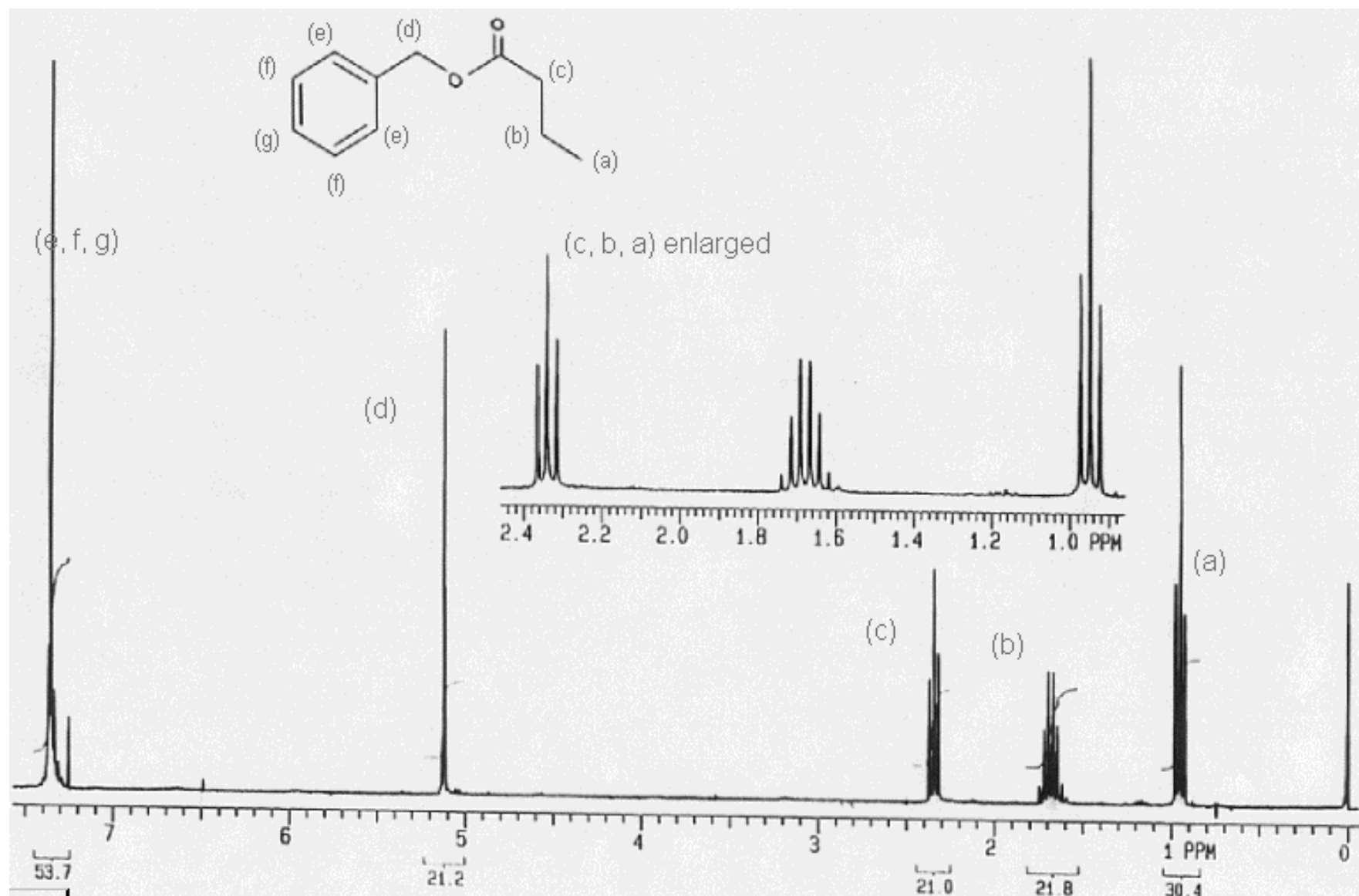


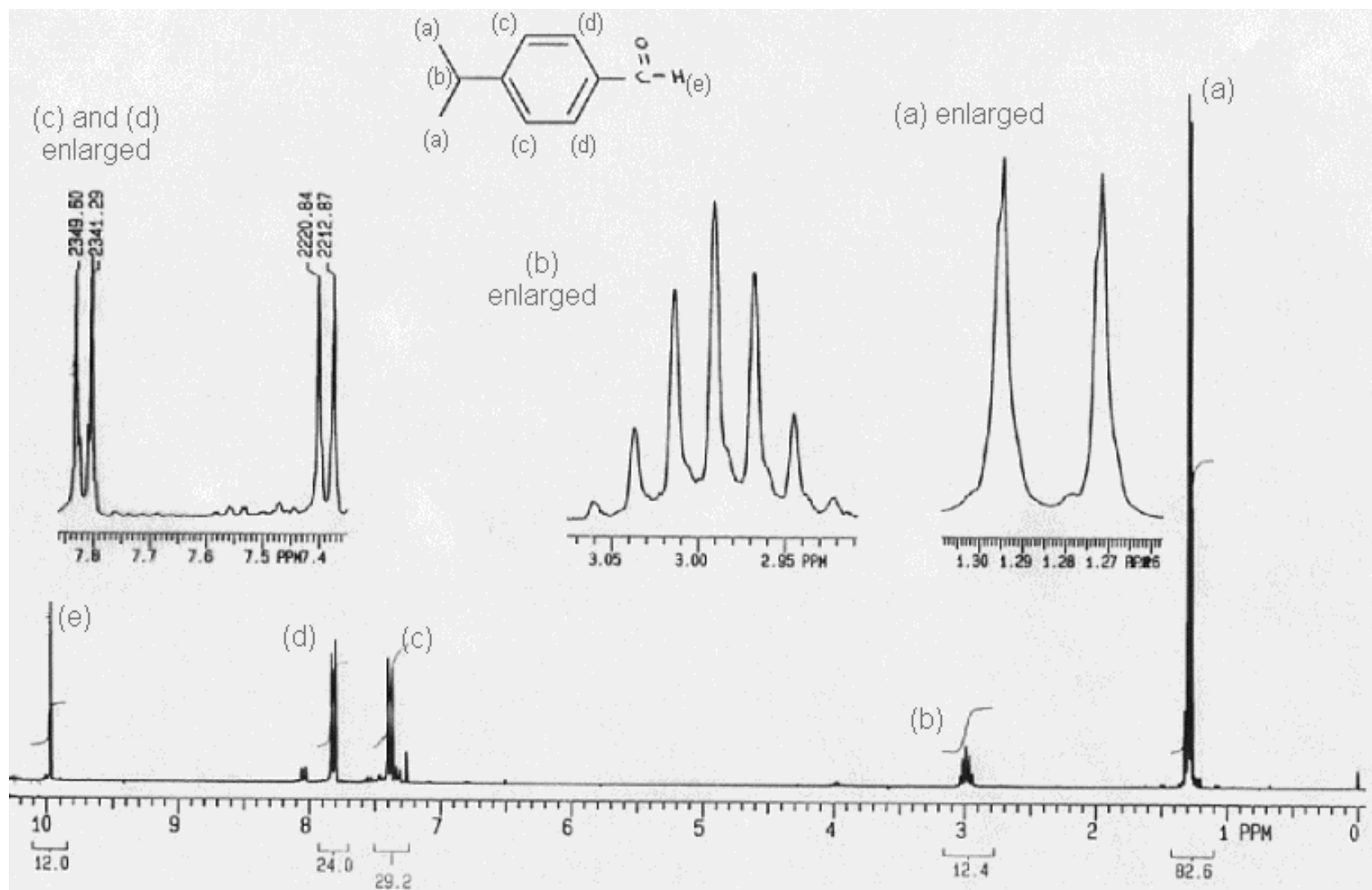
Yarılma Sabiti

- _ NMR daki bir multiplet te pikler arasındaki uzaklığı ifade eder, (Hz)
 - J , spini kuantlaşmış çekirdeğin magnetik etkileşiminin kantitatif bir ölçüsüdür.

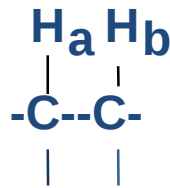
Yarılmalar



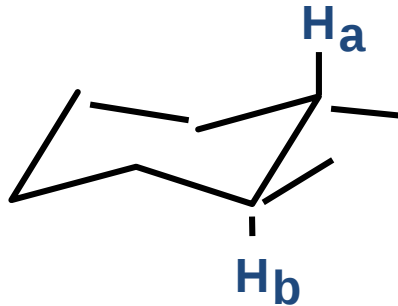




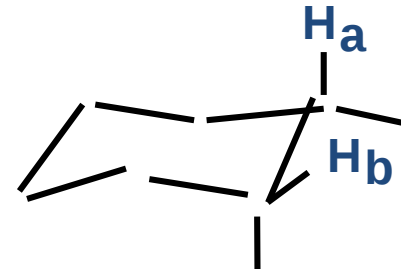
Stereoizomerlerin kimyasal kaymaya etkisi



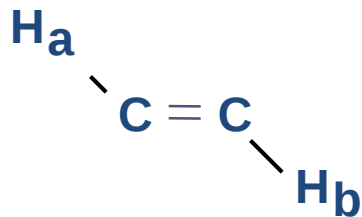
6-8 Hz



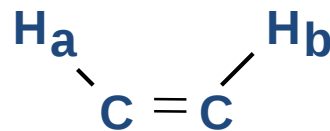
8-14 Hz



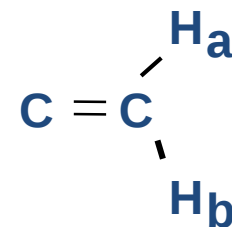
0-5 Hz



11-18 Hz



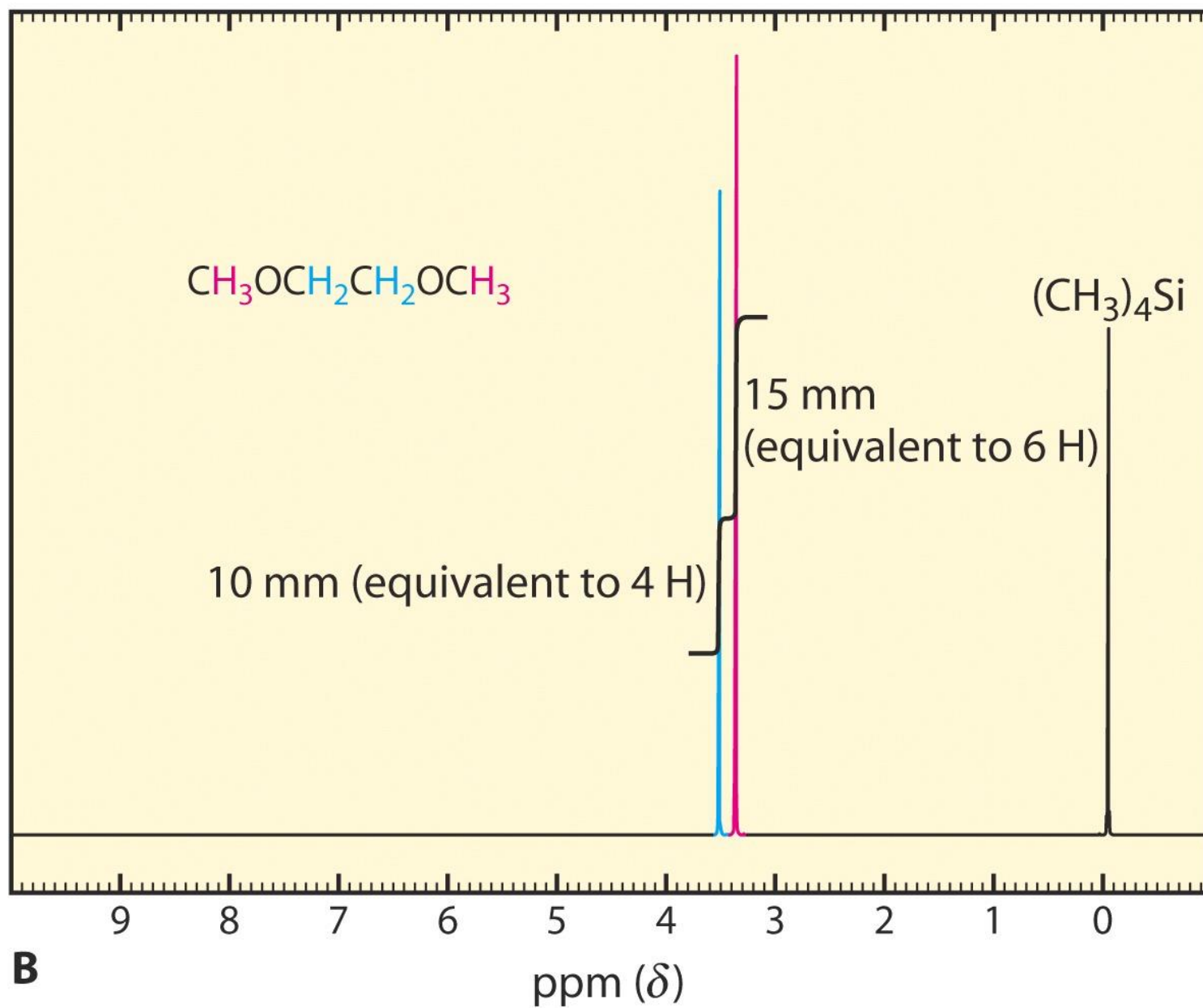
5-10 Hz

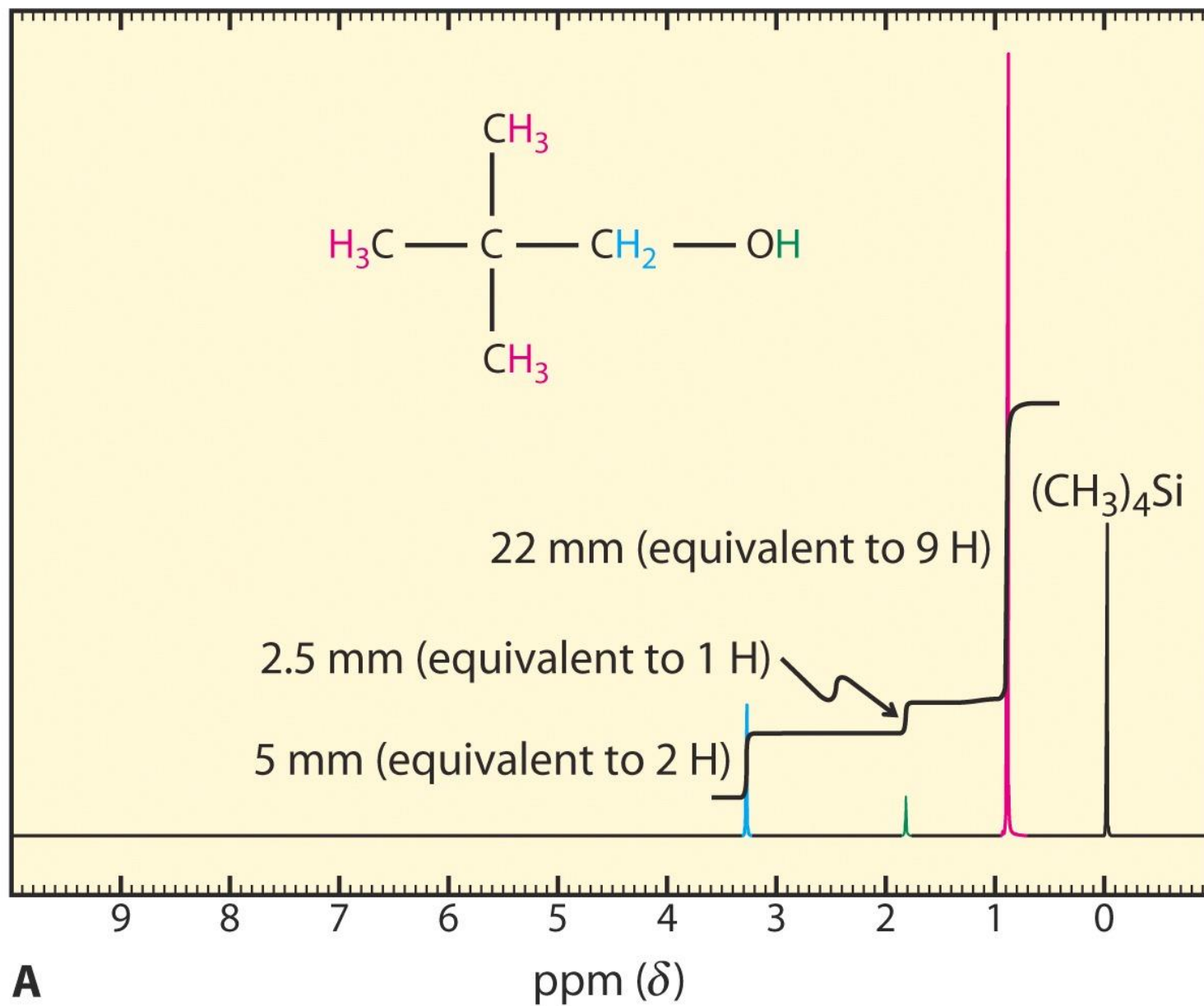


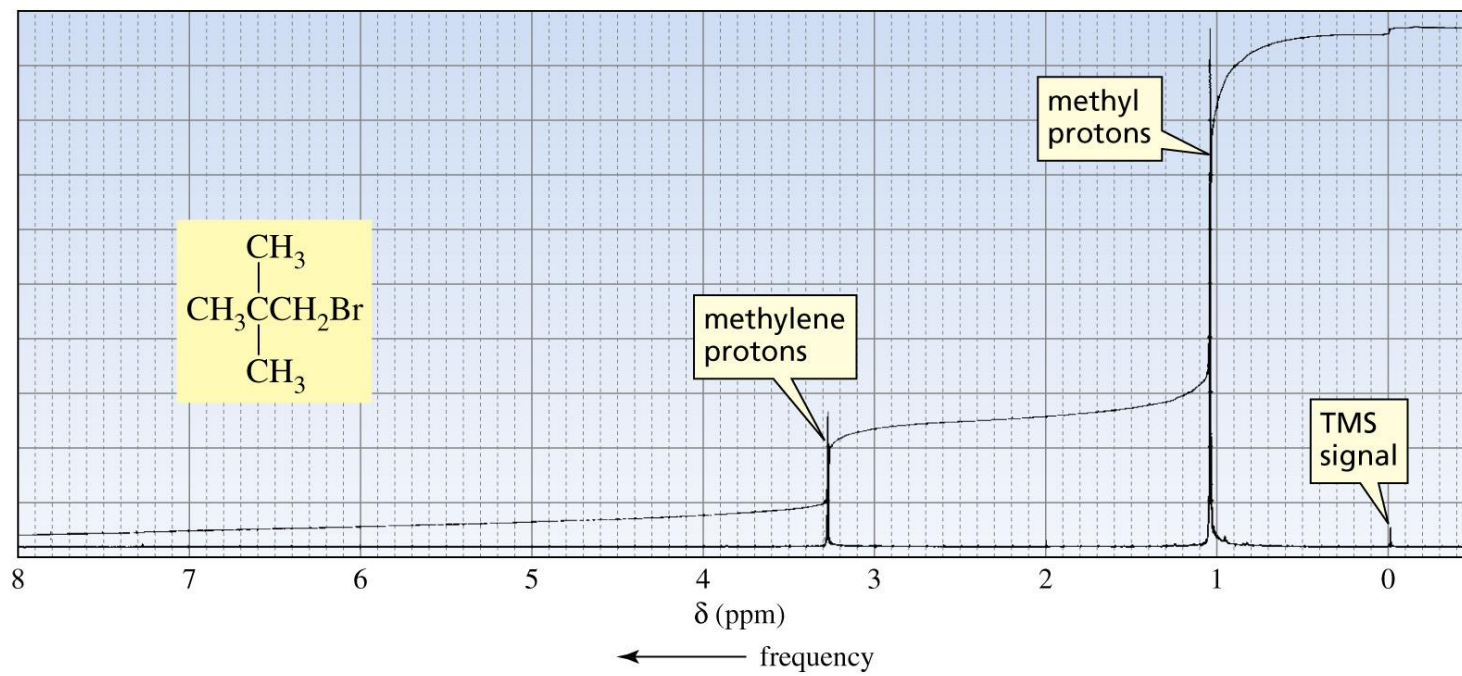
0-5 Hz

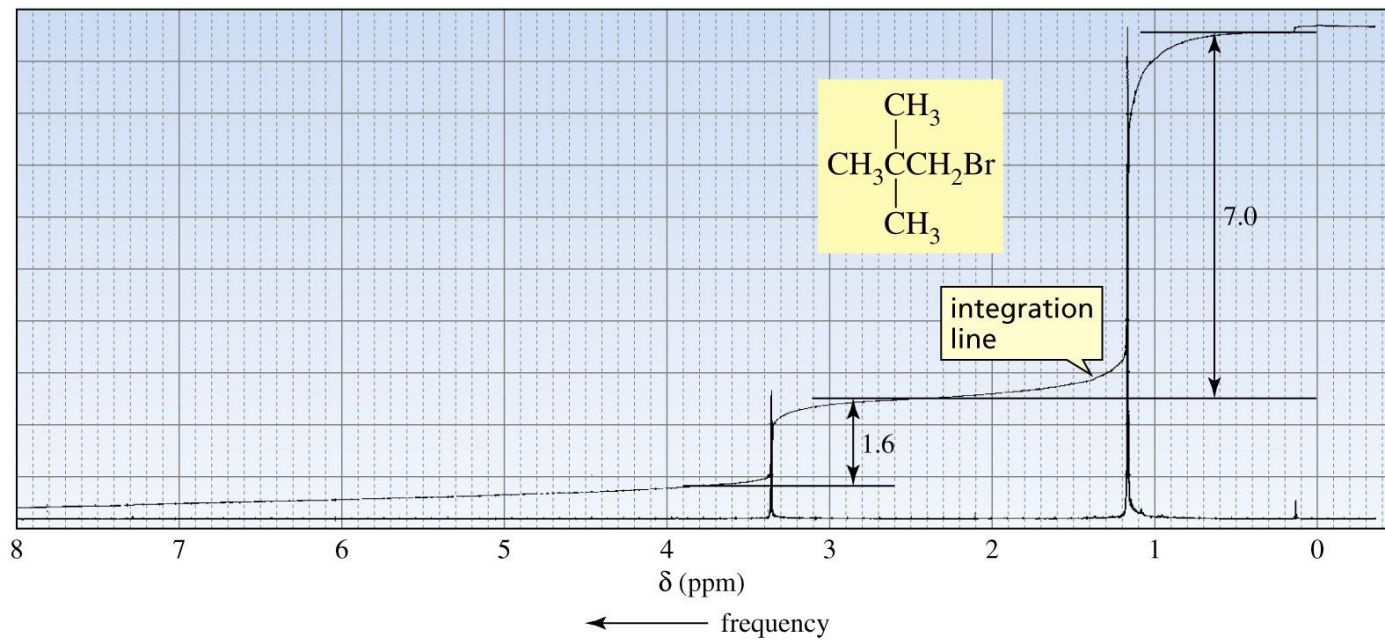
Pik alanları

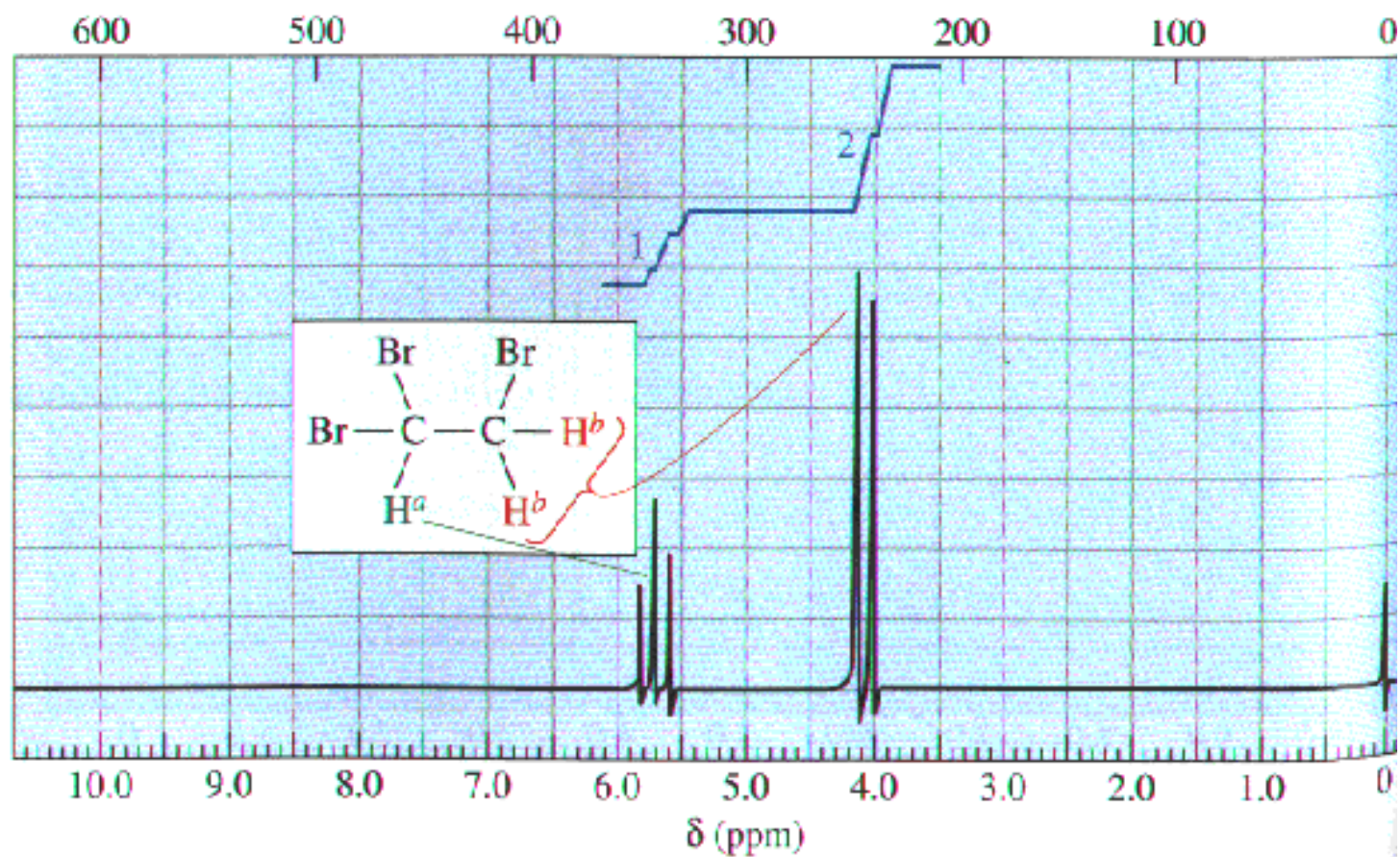
- NMR pikleri altındaki alanlar doğrudan sinyali alınan protonların sayısını verir.
- Modern cihazlarda pik alanları doğrudan ölçülerek pik üzerine yazılır.











NMR Spektrumlarında Değerlendirmeler

- Alkanlar: tüm ^1H NMR sinyalleri çok dar bir aralığa düşer d 0.8-1.7. ^{13}C sinyalleri ise biraz daha geniş bir aralıkta yer alır d 0-60.
- Alkenler: vinilik hidrojenler d 4.6-5.7 aralığında görülür.
 - trans vinilik hidrojenlerin yarıılma sabitleri ($J= 11\text{-}18\text{ Hz}$) , cis vinilik hidrojenlere göre biraz daha yüksek frekansa sahiptir ($J= 5\text{-}10\text{ Hz}$).
 - ^{13}C NMR sinyalleri d 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 d 3.0-4.5 aralığında görülür , ancak bazen d 0.5 e kadar düşebilirde.
 - -OH grubuna komşu sp³ hibritleşmiş C üzerindeki H ler O nin indüktüf etkisi ile gölgelenir ve bunların sinyalleri signals d 3.4-4.3 aralığında görülür.
- Eterler: 1H MNR spektrumunda eterik O ne komşu C lar üzerindeki H lerin sinyalleri d 3.3-4.0 aralığında görülür.

^{13}C -NMR Spektroskopisi

^{13}C -NMR Spektroskopisi

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

^{13}C NMR Spektroskopisi

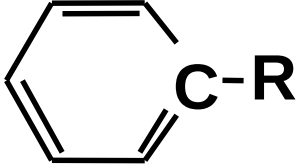
- Genel olarak, bir organik bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu şu bilgileri sağlar:
 - Moleküldeki farklı tiplerdeki C atomlarının sayısı
 - Farklı tiplerdeki C atomlarının elektronik çevresi
 - Bir C nun komşularının sayısı (yarılma)

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

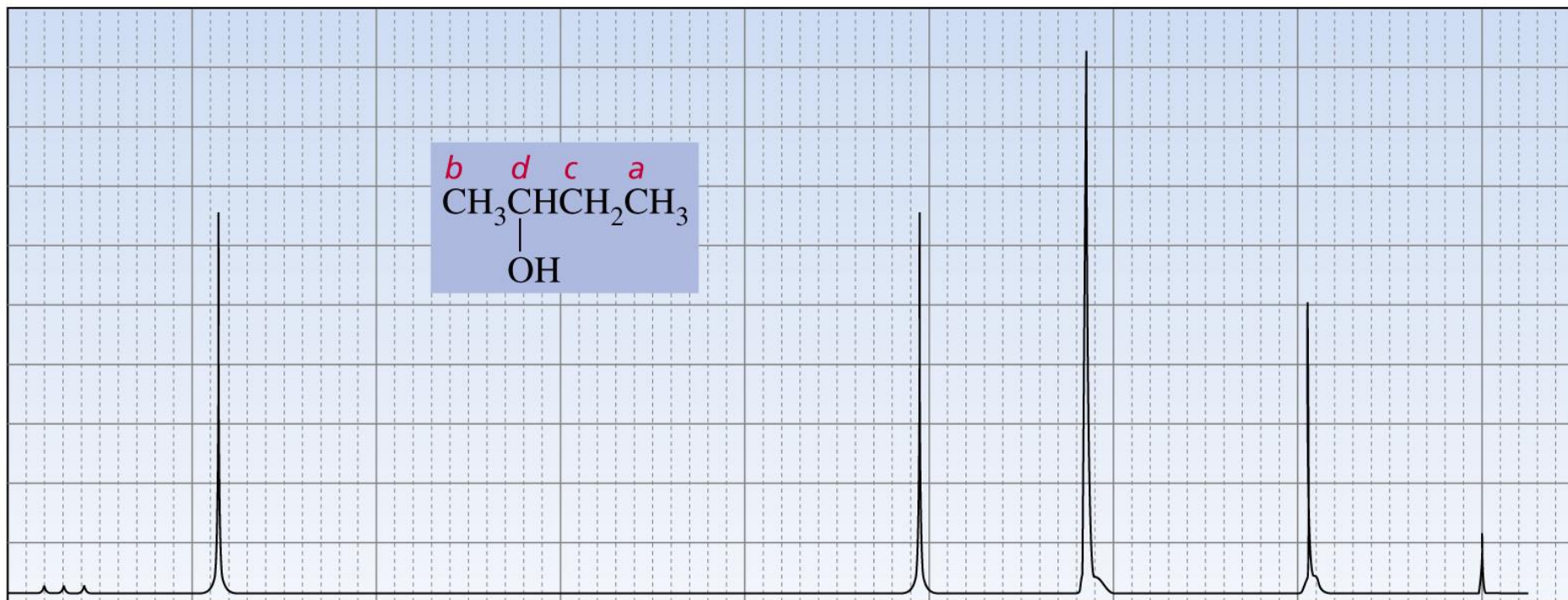
Kimyasal Kayma - ^{13}C NMR

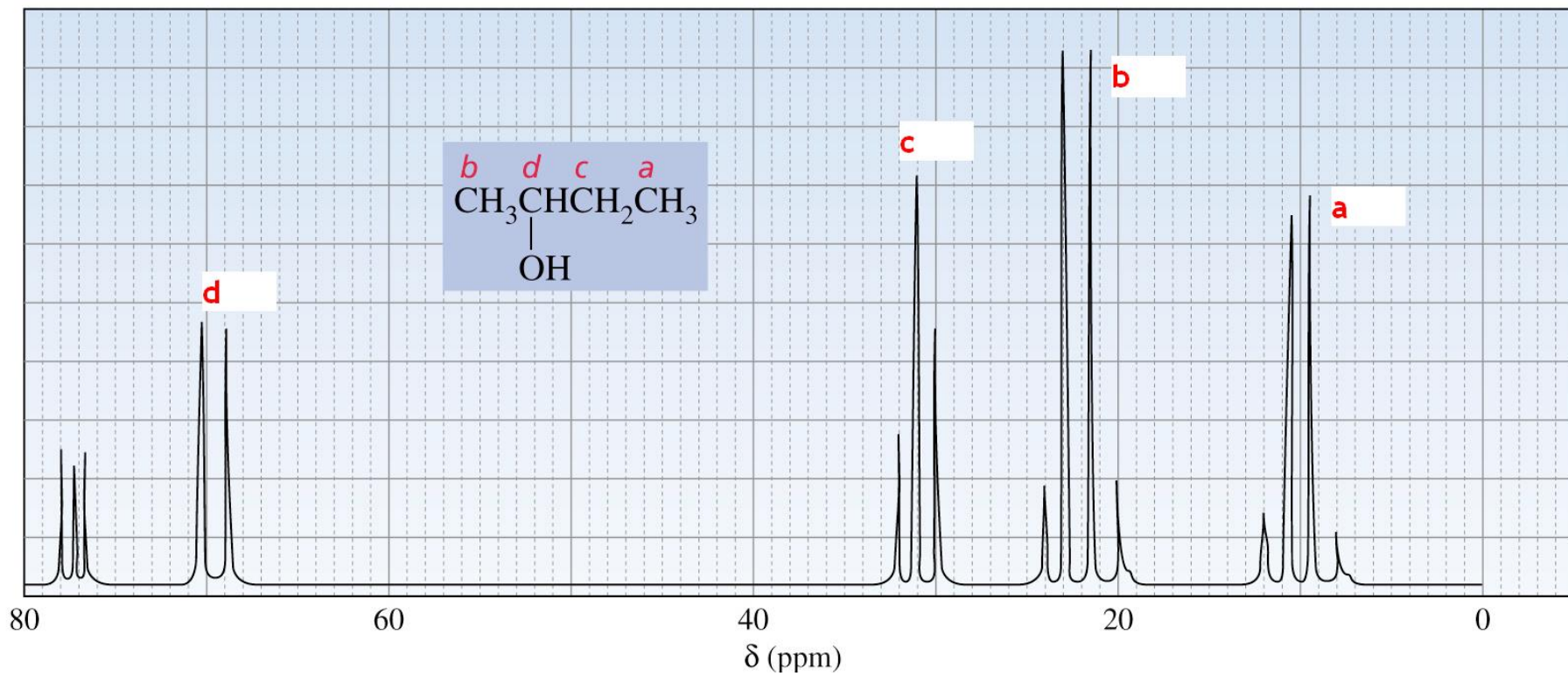
Type of Carbon	Chemical Shift (δ)	Type of Carbon	Chemical Shift (δ)
RCH_3	0-40	 C-R	110-160
RCH_2R	15-55	 RCOR	160 - 180
R_3CH	20-60	 RCNR_2	165 - 180
RCH_2I	0-40	 RCOH	175 - 185
RCH_2Br	25-65	 RCH, R-CR	180 - 210
RCH_2Cl	35-80		
R_3COH	40-80		
R_3COR	40-80		
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	65-85		
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$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

Yarılmalar

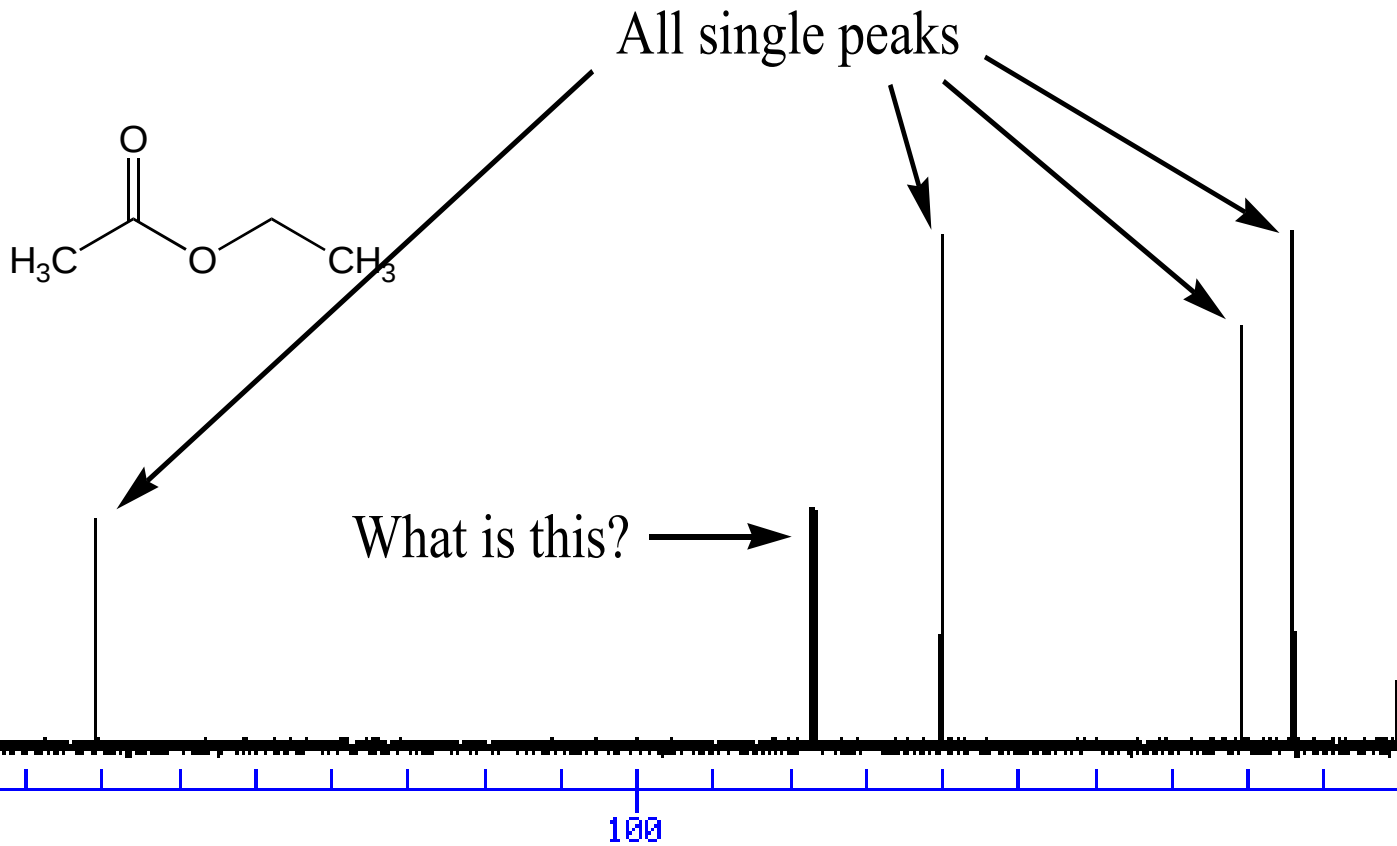
- Karbonlar taşıdıkları H ler ile “coupling” oluşturur ve dolayısıyla “yarılır”. Böylece ^{13}C -NMR spektrumunda
 - Metil grup ($-\text{CH}_3$) , quartet
 - Metilen grup ($-\text{CH}_2$) triplet
 - Metin grup ($-\text{CH}$) doublet,
 - Kuaterner C (hidrojensiz) singlet olarak gözlenir.
- ^{13}C atomu, 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)



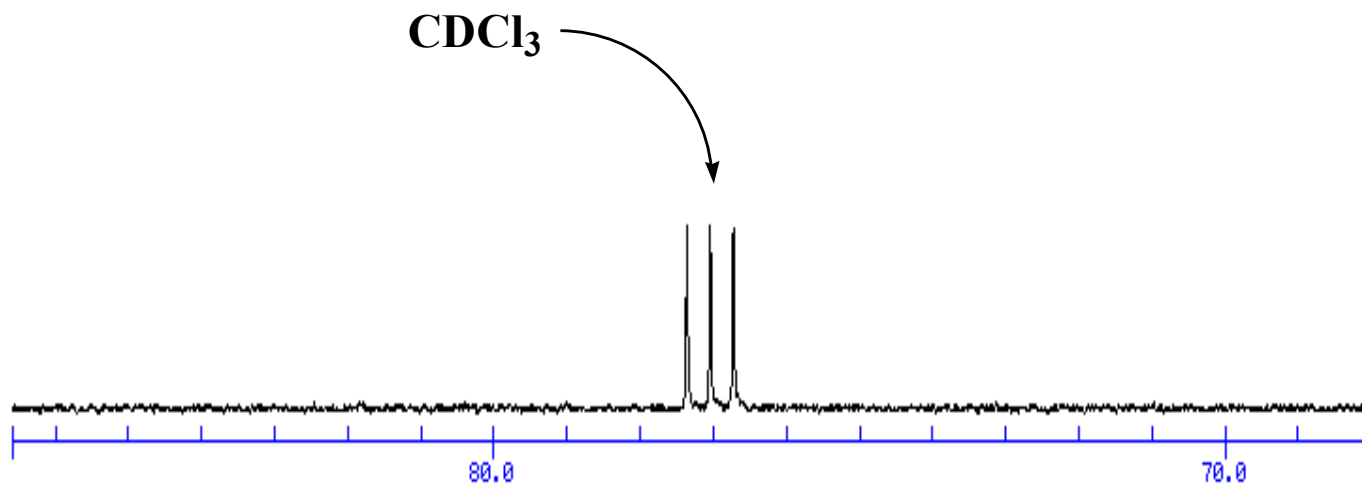


Etil asetatın ^{13}C NMR spektrumu

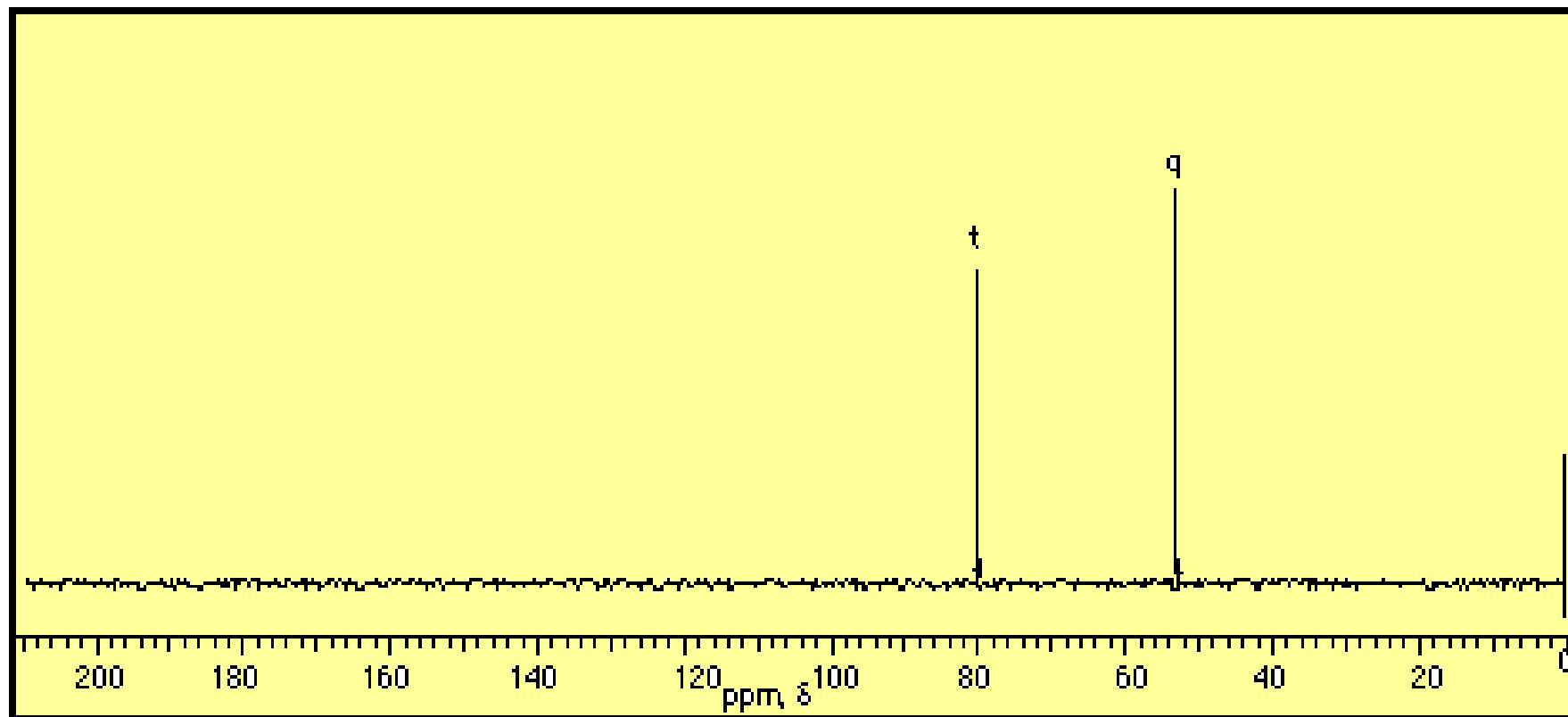


$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

Etil asetatın ^{13}C NMR spektrumu

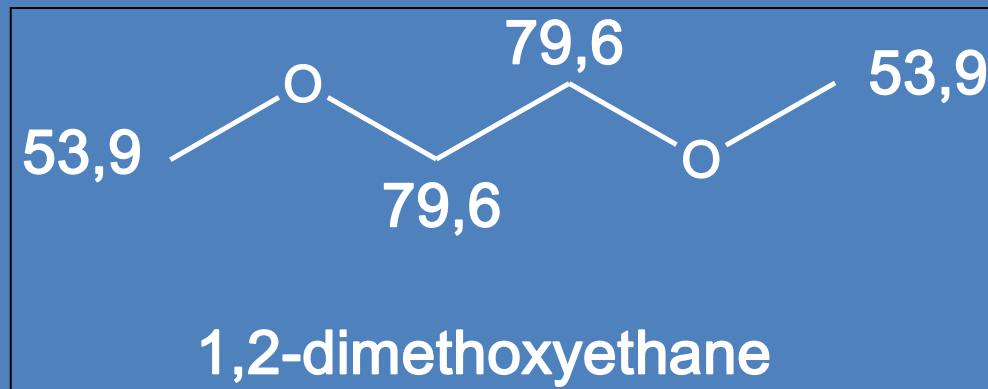


Problem #1: C₄H₁₀O₂

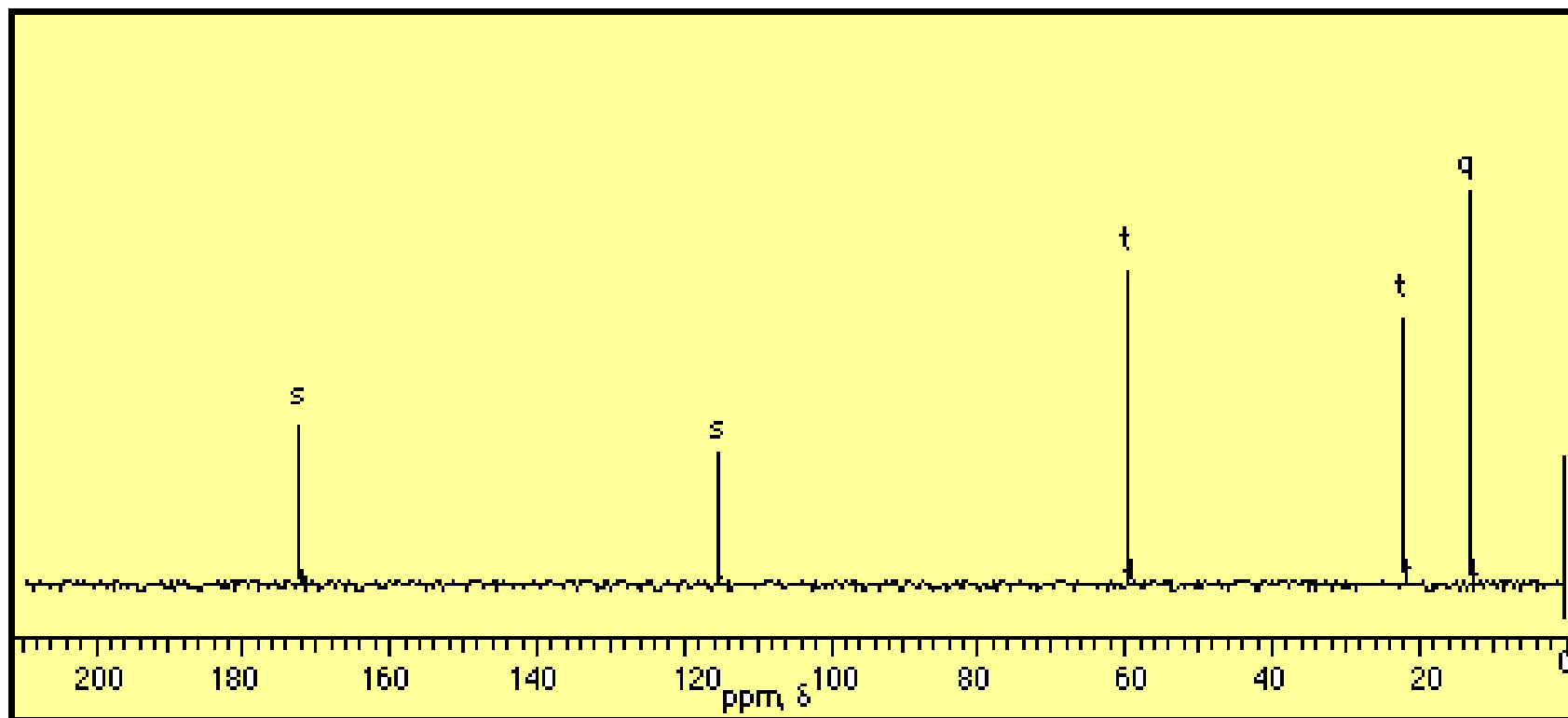


Problem #1: C₄H₁₀O₂

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

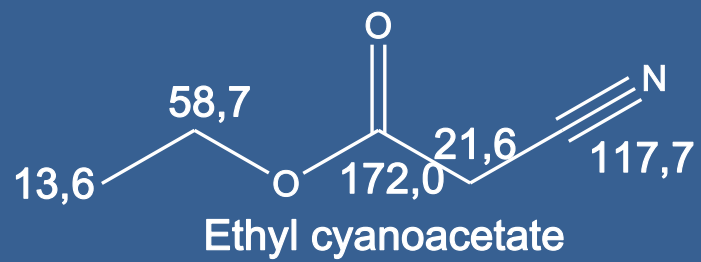


Problem #2: $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$

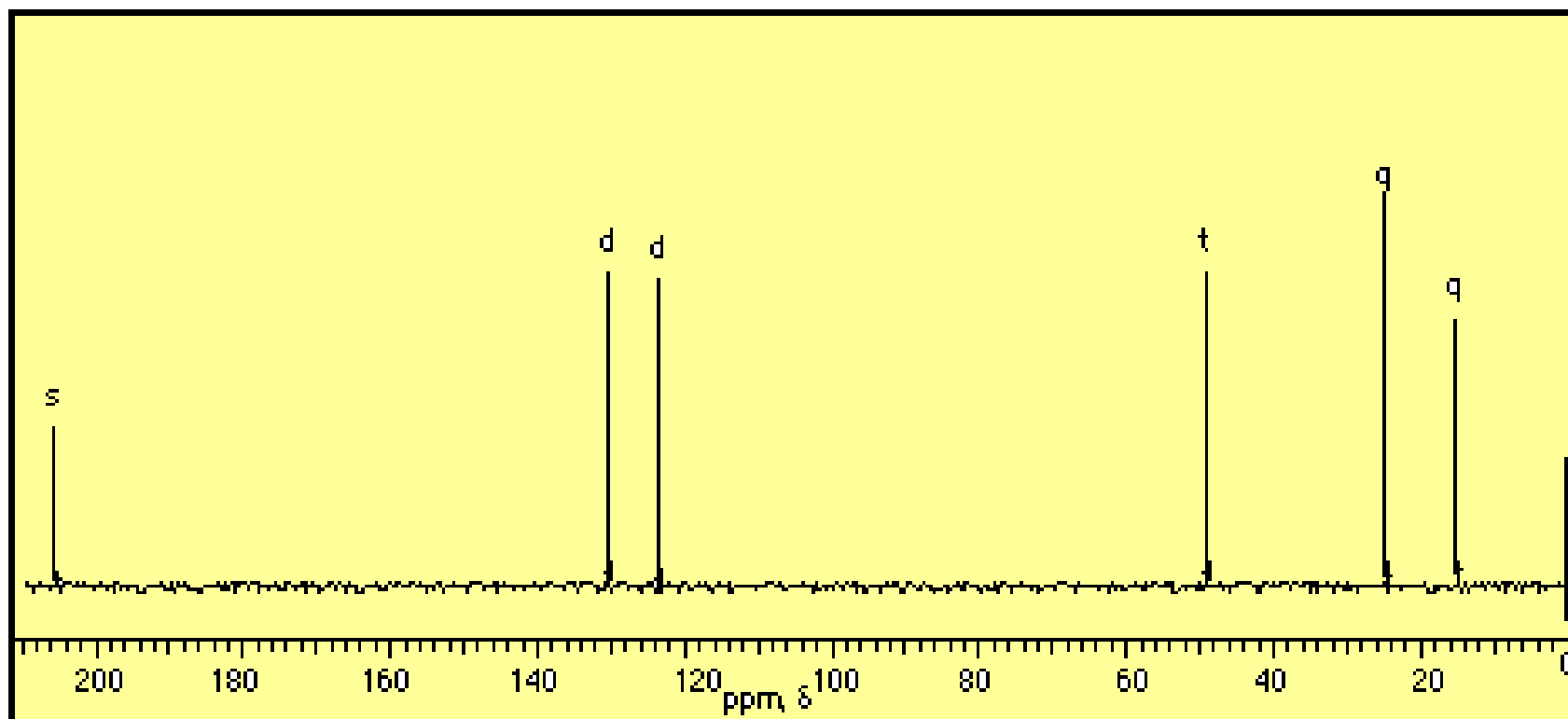


Problem #2: C₅H₇O₂N

- δ 172: bir singlet (-C-) bir karbonil , KA veya ester
- δ 118 : bir singlet (-C-) alken, alkin
- δ 59 : bir triplet (CH₂) bir elektronegatif komşu
- δ 22: bir triplet (CH₂) bir π sistemine veya zayıf elektronegatif komşu
- δ 14 : bir quartet (CH₃) terminal CH₃

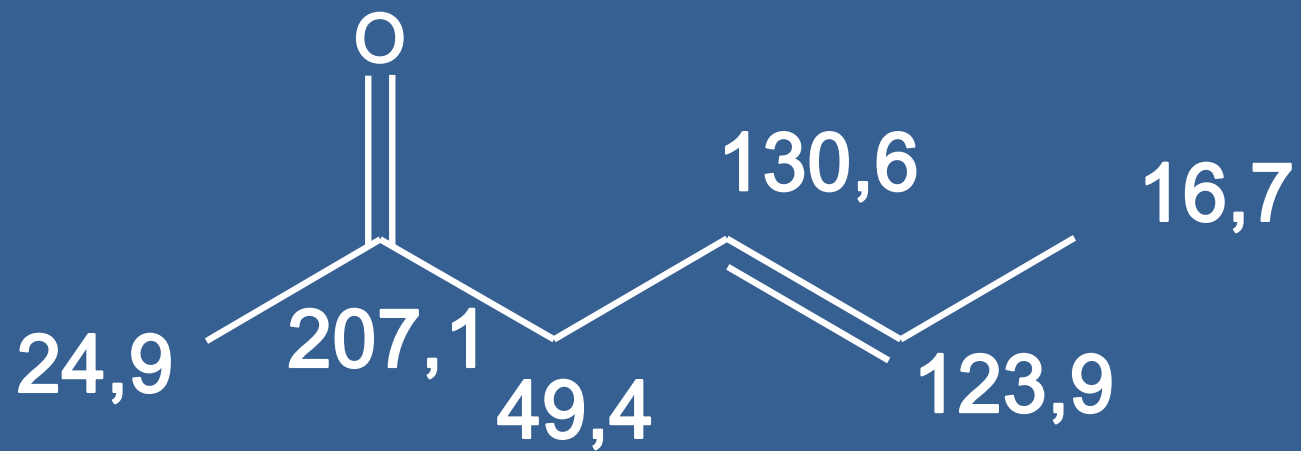


Problem #3: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$

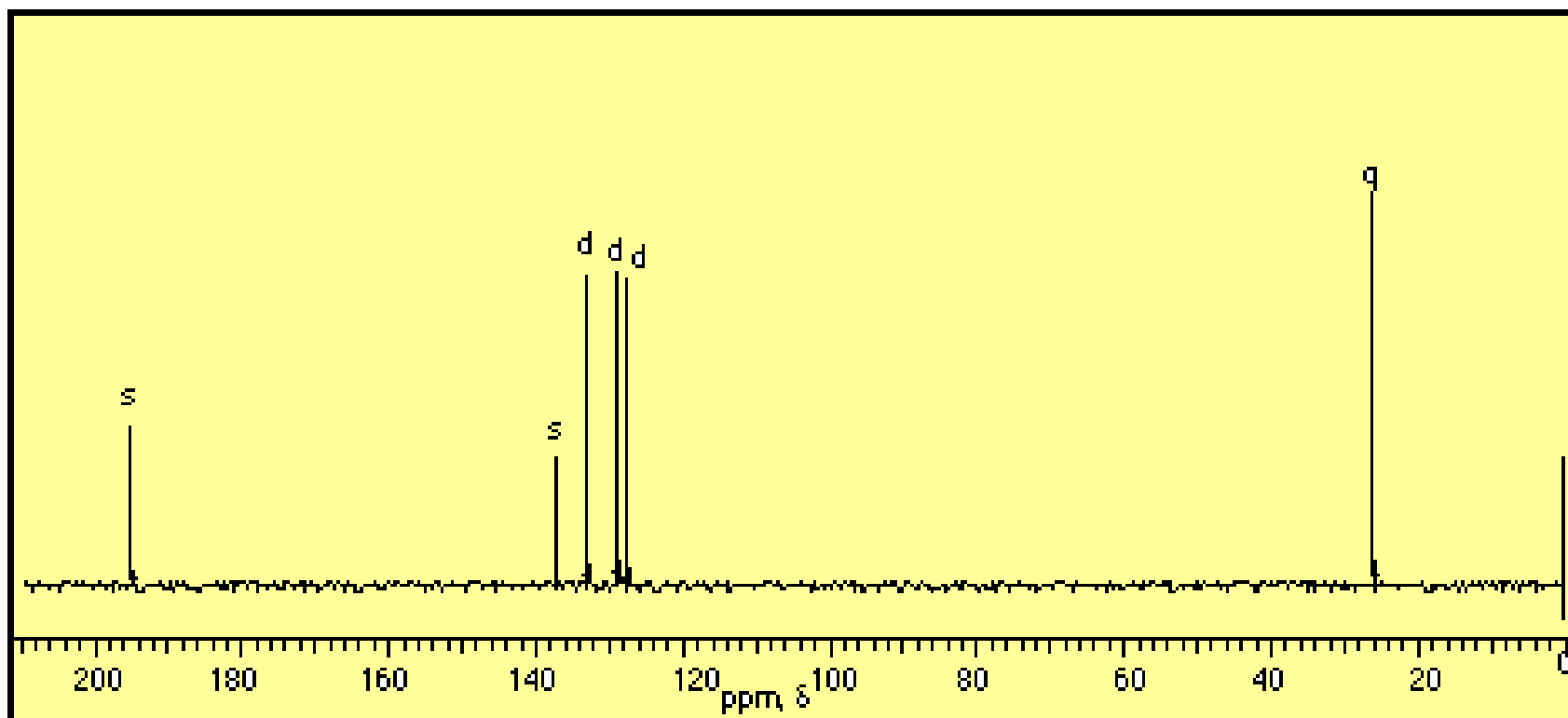


Problem #3: C₆H₁₀O

- δ 17 bir quartet (CH₃)
 - δ 25 bir quartet (CH₃)
 - δ 49 bir triplet (CH₂)
 - δ 124 bir doublet (CH)
 - δ 131 bir doublet (CH)
 - δ 207 bir singlet (-C-)
- } Terminal CH₃
- elektronegatif komşu
- } Alken bölgesi -CH=CH-
- karbonil bölgesi



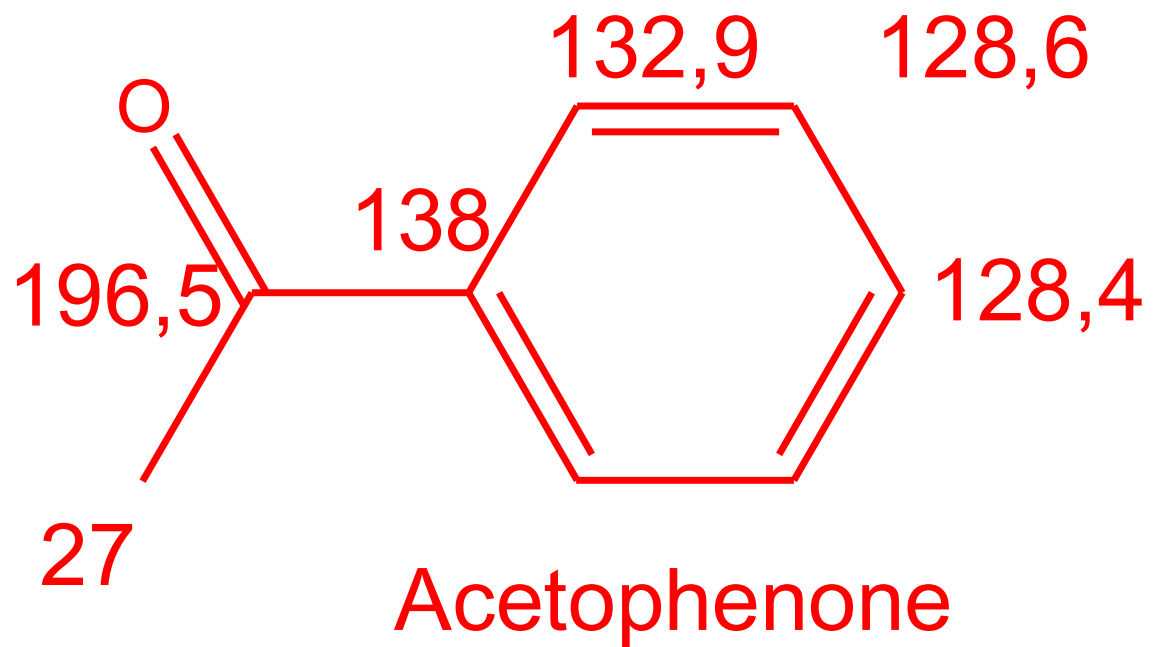
Problem #4: C₈H₈O



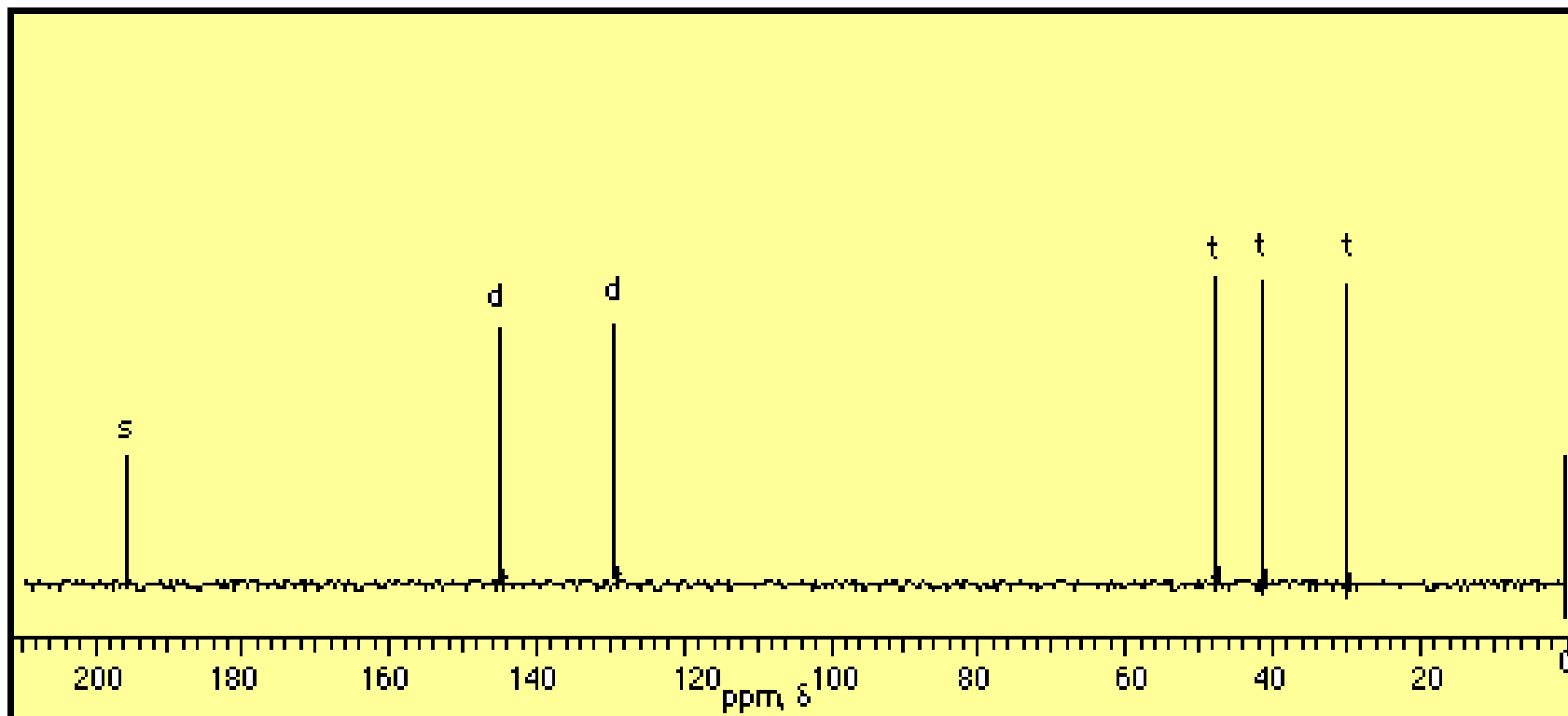
Problem #4: C₈H₈O

- 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: C₆H₈O



Problem #5: C₆H₈O

- δ 30 ,t, (CH₂), internal CH₂
- δ 41 ve 47 birer t , (CH₂), zayıf elektronegatif komşu
- δ 129 , d, CH } Alken bölgesi
- δ 145 , d, CH
- δ 198 ,s, karbonil C

