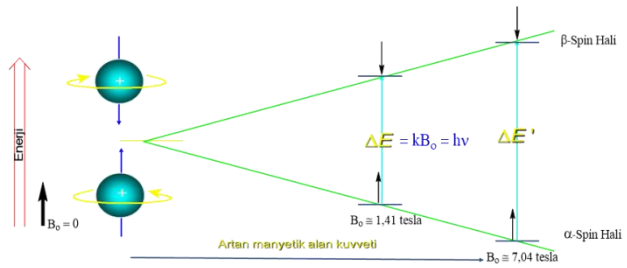
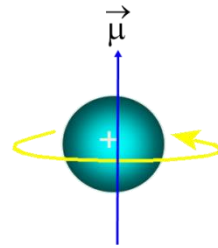
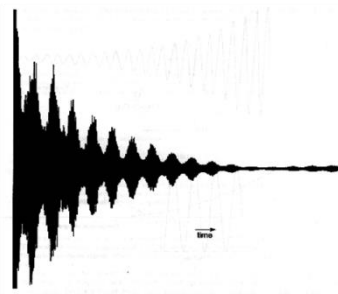
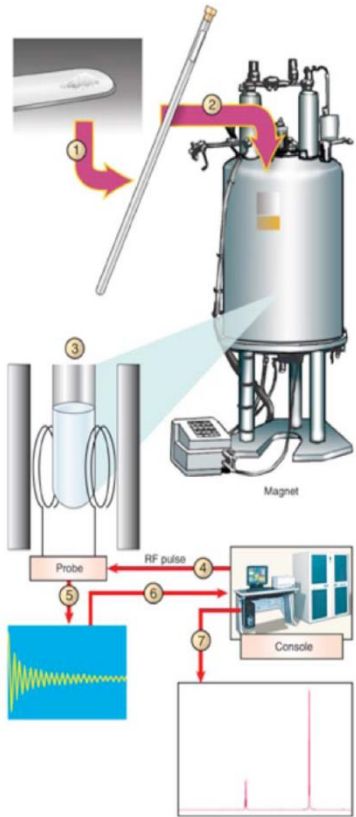


NMR SPEKTROSKOPİSİ

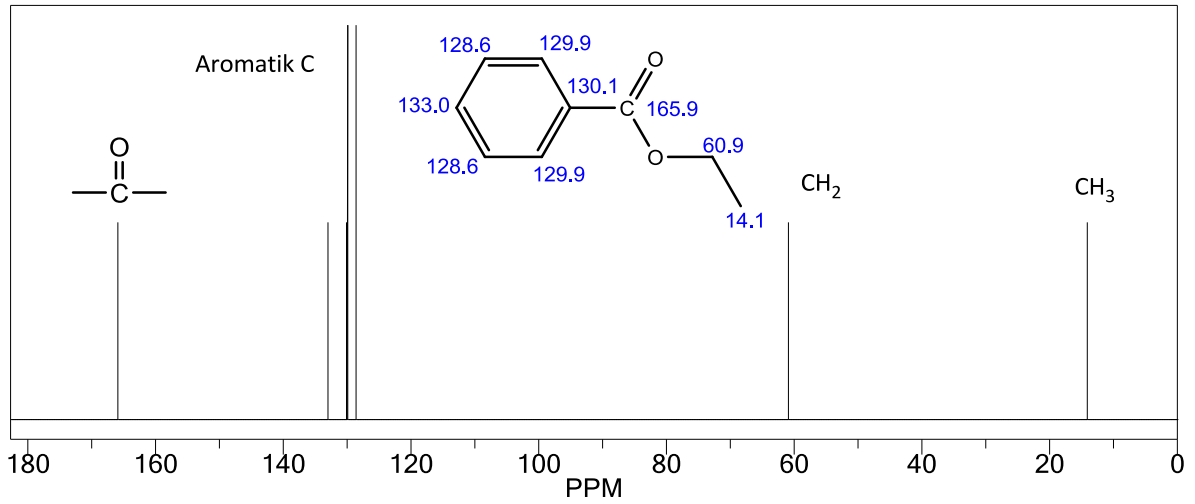
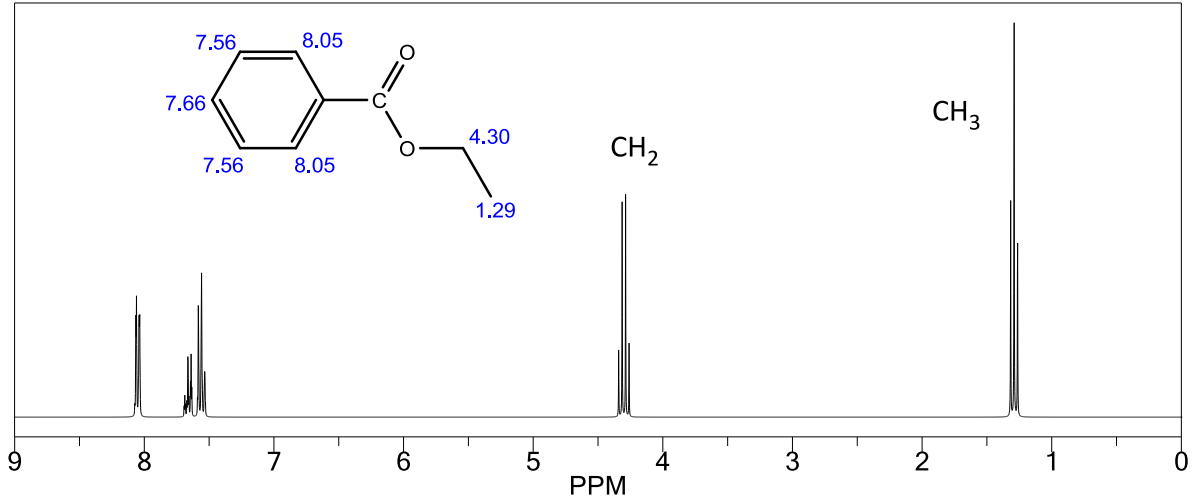


NÜKLEER MANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ

NMR spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alanda organik moleküllerdeki belirli çekirdeklerin radyo dalgaları ile uyarılmasına dayanır.

NMR-spektroskopisinin esasları;

- ✓ Çekirdek uyarılıyor,
- ✓ Güçlü bir manyetik alan içerisinde gerçekleşiyor,
- ✓ Olayı gerçekleştiren ışınlar radyo dalgaları, şeklinde tanımlanabilir.

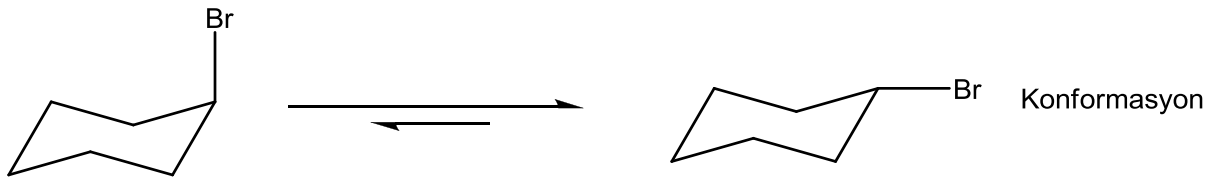
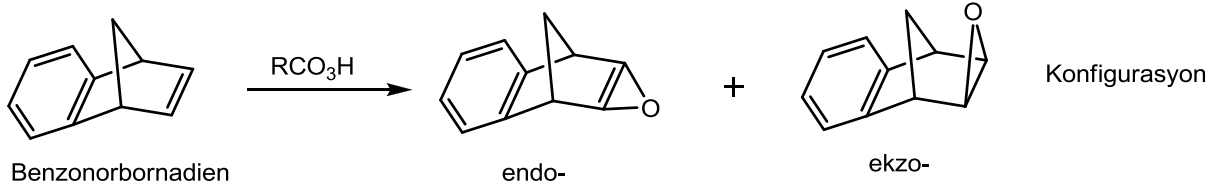
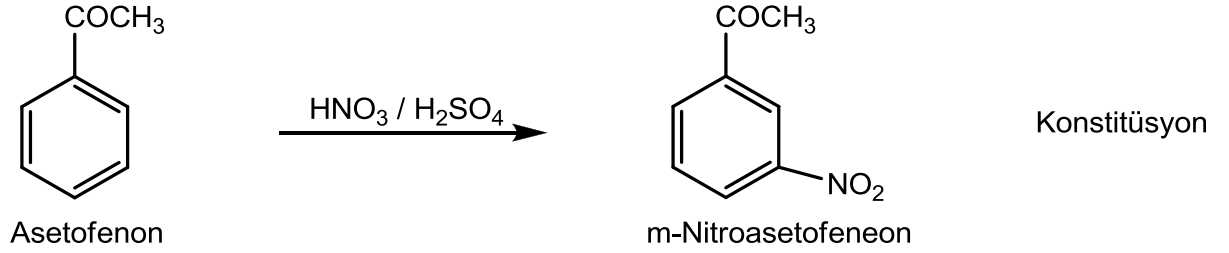


Etil benzoatın ¹H ve ¹³C NMR spektrumları (CDCl₃)

Aynı molekülün proton ve karbon NMR spektrumları incelendiğinde elde edilen bilgilerle daha detaylı ve kesindir.

- Molekülde mono süstitüe bir benzen halkasının varlığı (halkaya beş protonun bağlı olduğu),
- Metil gurubunun varlığı ve metil grubunun $-\text{CH}_2-$ gurubuna doğrudan bağlı olduğu,
- Metilen gurubunun varlığı ve bu guruba ait olan sinyalin analizinden bu gurubun $-\text{CH}_3-$ gurubuna komşu olduğu ve de $-\text{CH}_2-$ gurubunun elektronegatif bir atoma bağlı olduğu,
- ^{13}C NMR aracılığı ile karbonil gurubunun varlığı ve aronmatik halkada dört farklı karbon atomunun bulunduğu (mono süstitüe benzen halkası),
- Moleküldeki mevcut protonların sayısı.

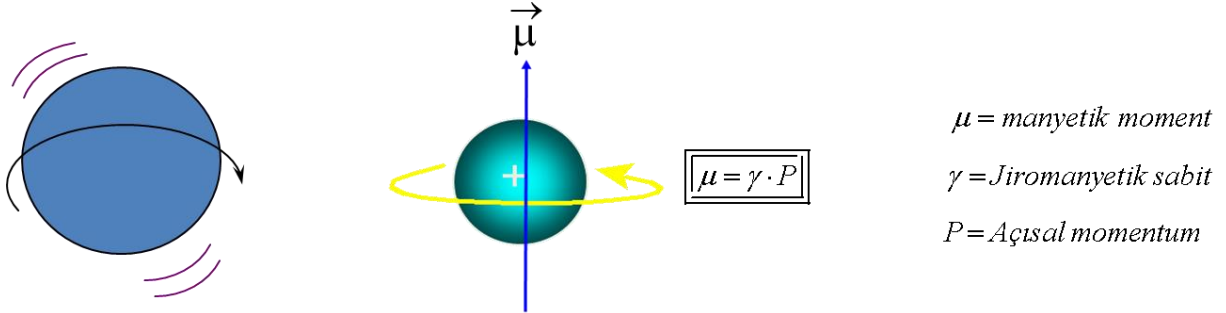
NMR spektroskopisi ile bir bileşikte konstitüsyon (atomların birbirine bağlantısı) tayininin yanı sıra konfigürasyon ve konformasyon tayini yapmaktadır.



ATOM ÇEKİRDEĞİNİN MANYETİK ÖZELLİĞİ

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin temeli çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. Spini olan bir çekirdeğin yol açtığı manyetik alan, bir vektör olan **nükleer magnetik moment** ile tanımlanır.

Jiromanyetik sabit her element için ayrı değere sahiptir.



ATOM ÇEKİRDEĞİNİN SPİNİ

Atom çekirdeği ve elektronlar, atomu oluşturan yüklü taneciklerdir.

Aynen elektronlar gibi belirli izotopların çekirdekleri de kendi eksenleri etrafında dönerler ve bu yüzden onların da spin kuantum sayıları (I) vardır.

Çekirdeğin spin kuantum sayısı I , çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre değişmektedir.

- 1) **Çift-Çift Çekirdekler:** ^4He , ^{12}C ve ^{16}O gibi, $I=0$ 'dır. Bu elementler NMR spektroskopisinde aktif değildirler.
- 2) **Tek-Tek Çekirdekler:** ^1H , ^{11}B ve ^{19}F bu guruba ait olan izotoplardır. $I = \frac{1}{2}$ ve tek katlarıdır.
- 3) **Tek-Çift Çekirdekler:** ^{13}C , ^{17}O ve ^{33}S bu guruba ait olan izotoplardır. $I = \frac{1}{2}$ ve tek katlarıdır.
- 4) **Çift-Tek Çekirdekler:** ^2H , ^{10}B ve ^{14}N gibi. Genel olarak bu guruba dahil olan elementlerin spin kuantum sayıları tam sayılardan oluşur. $I = 1, 2, 3, 4, 5$ gib

Bazı Yaygın Çekirdeklerin Spin Kuantum Sayıları

C ve O'nin bol bulunan izotopları nükleer spine sahip değil

Element ¹ H	² H	¹² C	¹³ C	¹⁴ N	¹⁶ O	¹⁷ O	¹⁹ F	
Spin Kuantum Sayısı (I)	1/2	1	0	1/2	1	0	5/2	1/2
Spin Halinin Sayısı	2	3	0	2	3	0	6	2

Gerek tek kütle numaralı gerekse tek atom numaralı çekirdekler nükleer spin özelliğine sahiptirler.

Spin hallerinin sayısı “2I + 1” ile hesaplanır.

I burada spin kuantum numarasıdır.

Eğer bir çekirdekte proton ve nötron sayıları çift ise, bu parçacıkların dönüşümleri birleşir, yani bir nükleon bir yönde dönüyorsa diğer nükleon aksi yönde döner ve çekirdek toplam net dönüşüm göstermez. Bu durumda izotopların spin kuantum sayıları I=0'dır. Bu elementler NMR spektroskopisinde aktif değildirler. Bir elementin NMR spektroskopisinde gözlenebilmesi için o elementin spin kuantum sayısının I>0 olması gerekir.

Çekirdeğin spin hallerinin sayısı diğer bir ifadeyle manyetik kuantum sayısı ile spin kuantum sayısı arasında;

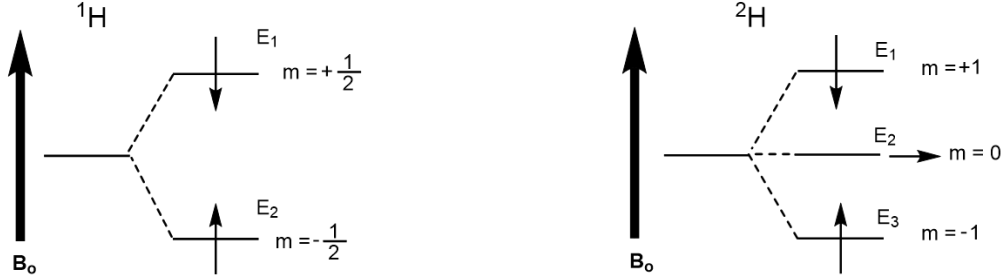
$$m = 2I + 1$$

eşitliği vardır.

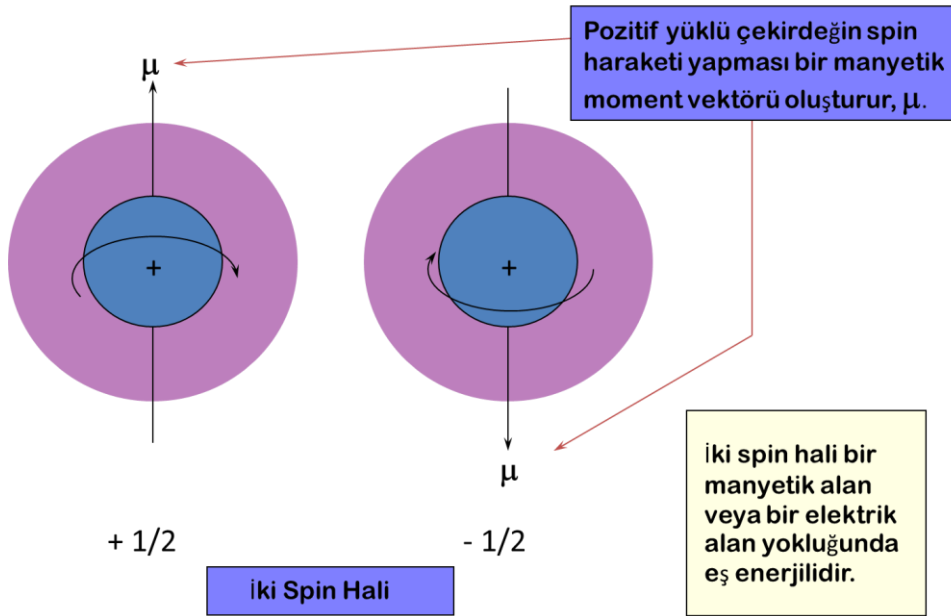
Bu nedenle spin kuantum sayısı I=1/2 olan protonun (¹H) manyetik kuantum sayısı 2 iken, I=1 olan izotopunun (²H) manyetik kuantum sayısı 3 tür. Yani döteryum izotop için üç spin hali söz konusudur.

$$m = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2 \quad m = -I \dots \dots \dots + I \quad m = -\frac{1}{2} \dots \dots \dots + \frac{1}{2}$$

$$m = 2 \cdot 1 + 1 = 3 \quad m = -I \dots \dots \dots + I \quad m = -1 \dots \dots \dots + 1 \quad m = -1, 0, +1$$

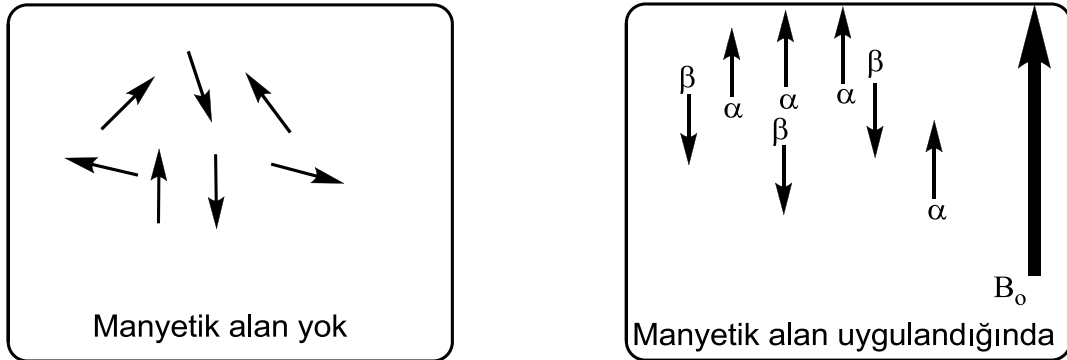


Hidrojen Çekirdeğinin Nükleer Spin Halleri



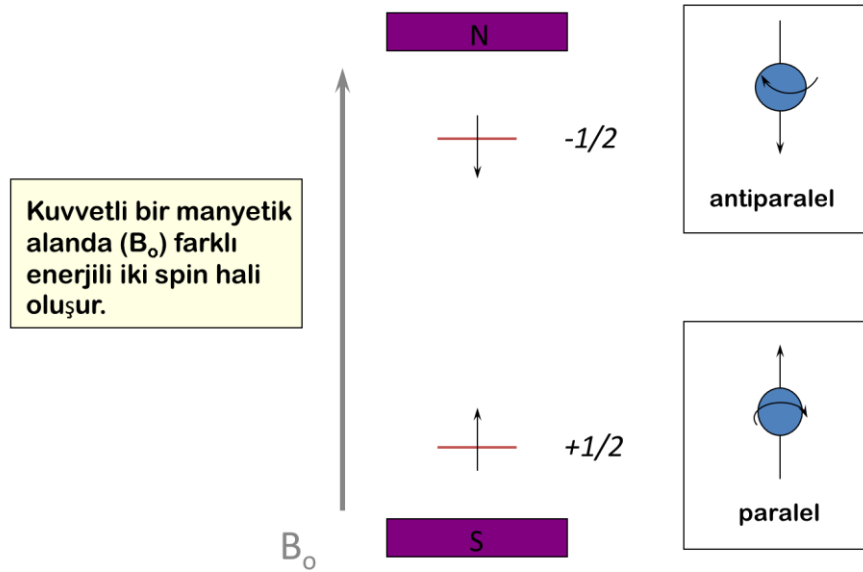
REZONANS OLAYI VE REZONANS KOŞULU

Kısaca, spin yapan çekirdeğin enerjisi absorblayarak alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçmesi olayı rezonans olarak tanımlanır.

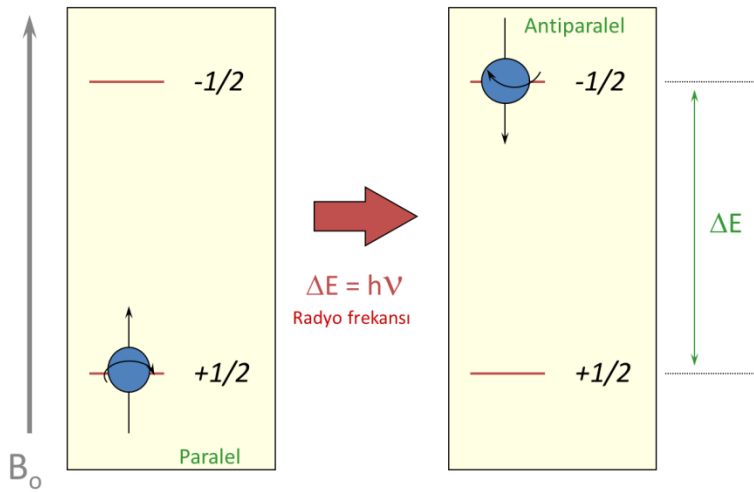


NMR spektroskopisinde, sürekli bir magnet ya da elektromagnet bir **dış manyetik alan** oluşturur. Bu dış manyetik alan kuvveti B_0 , ile gösterilir ve yönü bir okla betimlenir. Bir dış manyetik alan yokken, protonların manyetik momentleri düzensiz olarak yönlenirler. Protonlar bir dış manyetik alan uygulandığında, bazıları dış manyetik alanla aynı yönde paralel olarak (α -spin hali) bazıları da zıt yönde anti paralel (β -spin durumu) olacak şekilde dizilirler. Manyetik alanla aynı yönelişe sahip protonların enerjisi zıt yönde yönelmiş olanlarından küçüktür. Bir diğer ifade ile protonun paralel durumu anti paralel durumundan biraz daha kararlıdır.

Nükleer Spin Enerji Seviyeleri



Kuantlaşmış Enerjinin Absorbsiyonu ve Rezonans Olayı



- Rezonans olayı için, dışarıdan verilen enerji miktarı iki seviye arasındaki enerji kadar olmalıdır.
- Rezonans için gerekli olan enerjinin miktarı manyetik alanın (B_0) şiddetine göre değişmektedir.
- B_0 arttırılırsa, paralel ve anti paralel durumlar arasındaki enerji farkı artar.
- Büyük B_0 'larda, çekirdek dönmeye daha dirençlidir ve yüksek enerjili, yüksek frekanslı ışınım gereklidir.

DURULMA (RELAKSASYON)

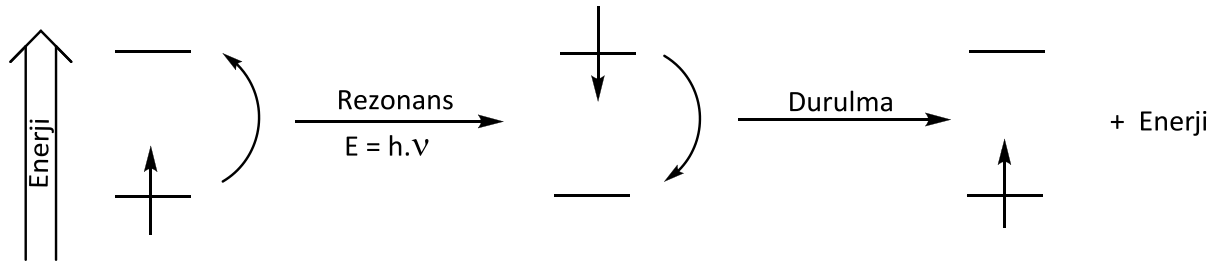
Uyarılmış haldeki zıt spinli çekirdeğin enerjisini vererek tekrar alt enerji seviyesine dönmesi olayına **durulma** denir. Durulma için geçen zamana **durulma zamanı** denir. Durulma olayı temelde iki şekilde olur.

I) Işımalı Şekilde

II) Işımasız Şekilde;

a) Spin-örgü durulması T_1

b) Spin-spin durulması T_2



KİMYASAL KAYMA

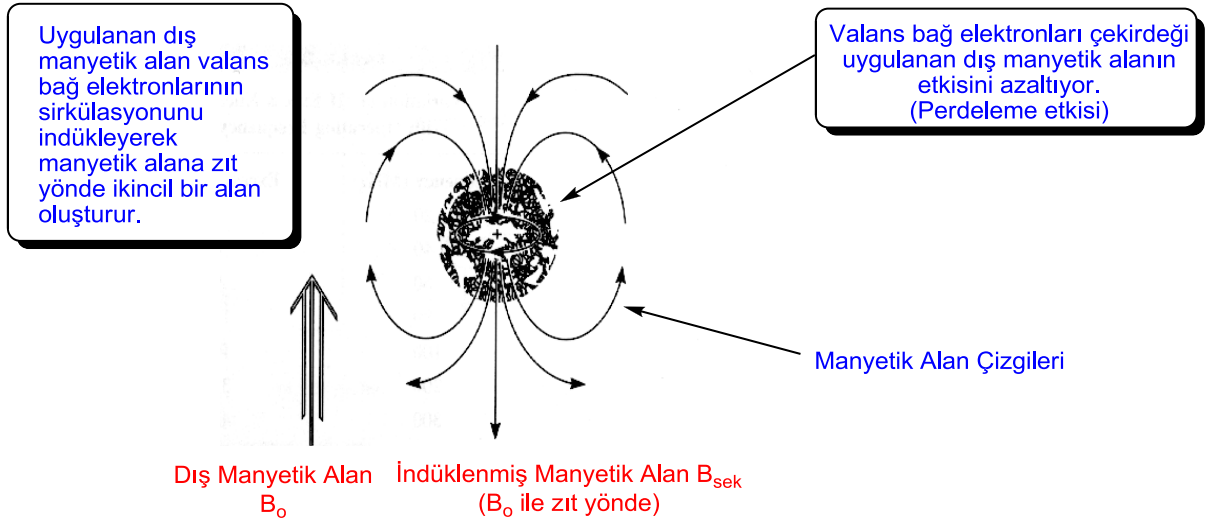
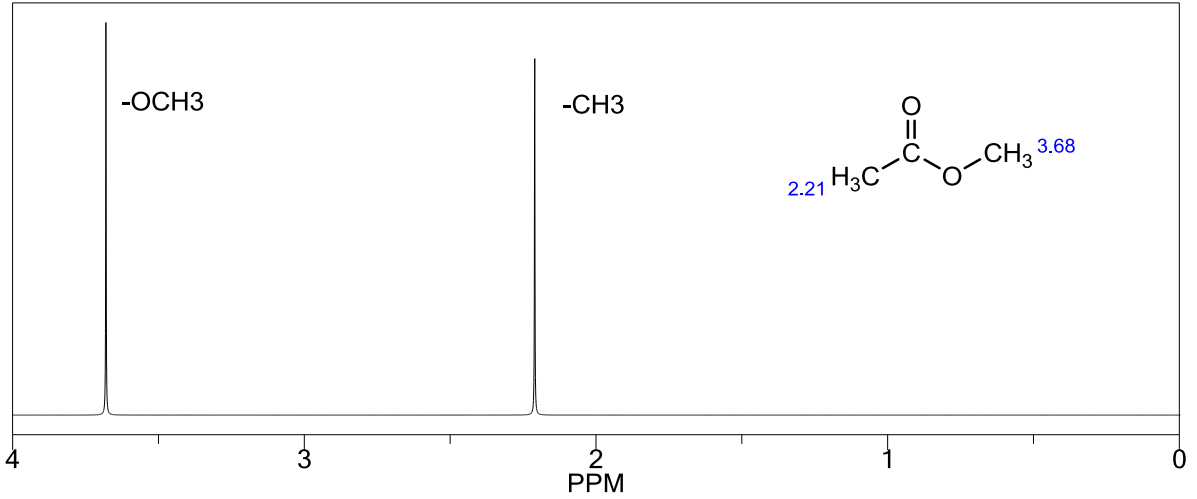
Belirli bir molekülde bir proton tarafından gerçekte gözlenen manyetik alan iki alanın bileşimidir;

1) uygulanan dış manyetik alan (B_0) ve

2) **indüklenmiş moleküler manyetik alanlar** (çekirdeklerin etrafında bulunan elektronların dış manyetik alan tarafından indüklenmesi ile oluşan **sekonder manyetik alanlar**).

Elektronlar oluşturdukları sekonder manyetik alanlarla, dış manyetik alanın etkisini azaltır veya arttırırlar.

Mesela metil asetat molekülünde iki metil grubu vardır. Bunların biri karbon atomuna, diğeri ise daha elektronegatif olan oksijen atomuna bağlı olup, farklı yerde rezonansa gelirler.

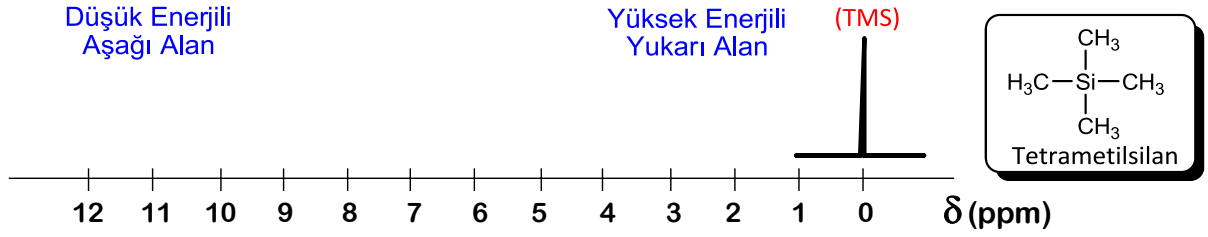


Elektron sirkülasyonu ile oluşan manyetik alanın yönü dış manyetik alan ile zıt yönde olduğundan, dış manyetik alanın şiddeti B_0 , çekirdek etrafında azalır. Dış manyetik alanın etkisinin çekirdek etrafında azalmasına **perdeleme** denir.

Bazı durumlarda ise protonun konumuna göre, elektronlar etrafında oluşturulan sekonder manyetik alan, dış manyetik alan ile aynı yönde olabilir. Bu durumda çekirdek dış manyetik alandan daha kuvvetli bir manyetik alanın etkisi altında kalır. Sonuçta rezonans koşulunun sağlanabilmesi için manyetik alan şiddetinin azaltılması gerekir. Bu olaya da **antiperdeleme** denir.

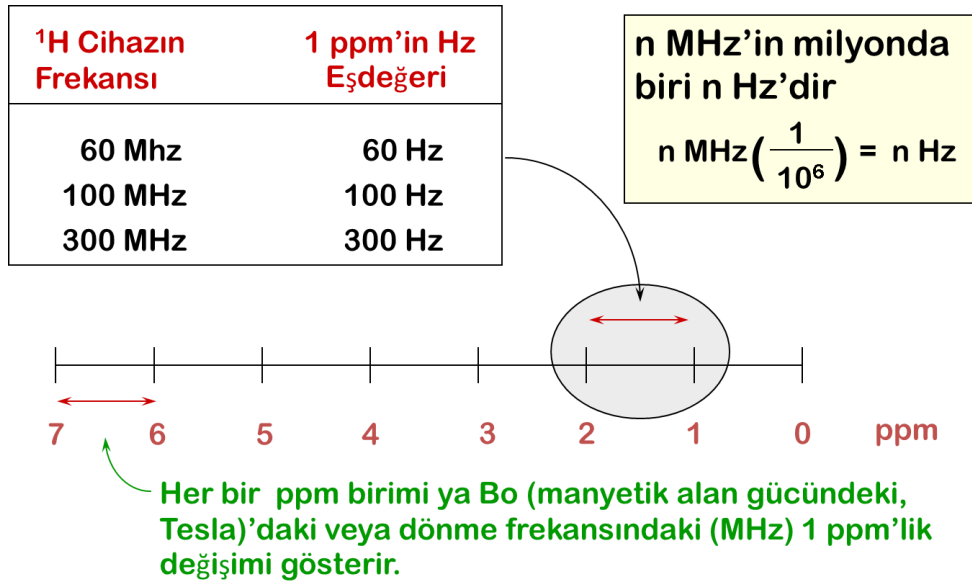
Sonuçta rezonans olayında, protonun çevresinde bulunan lokal manyetik alan önemlidir.

Protonların farklı bölgelerde rezonansa gelmesi ve pik vermesine **kimyasal kayma** denir. Bir diğer ifade ile protonun rezonans frekansının bir standardın (TMS) rezonans frekansından farkı kimyasal kayma olarak tanımlanır. NMR ölçümlerinde standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılır.

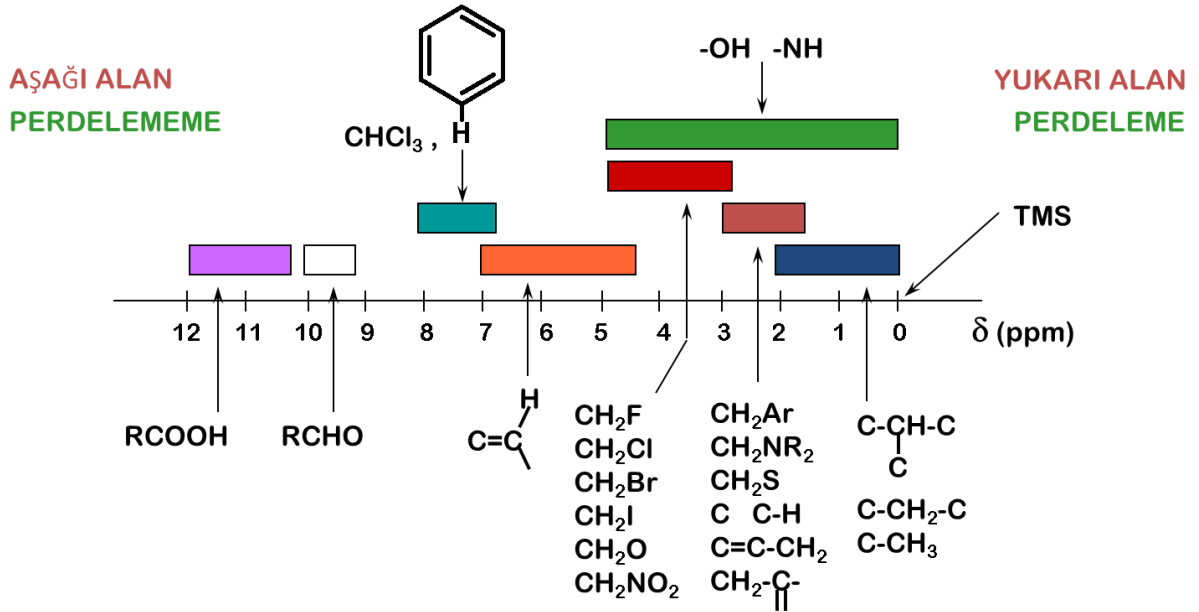


TMS nin standart olarak kullanılması, bu bileşiğin birçok özelliğinden kaynaklanmaktadır.

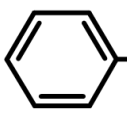
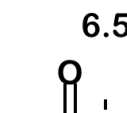
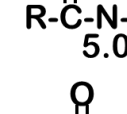
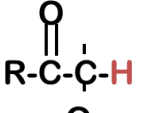
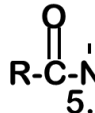
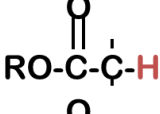
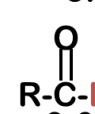
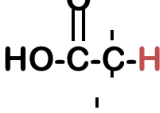
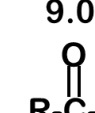
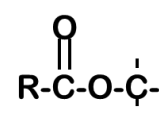
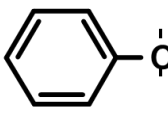
- 1) Standardın en büyük özelliği organik bileşiklerin %99 undan fazlasının, standart sinyalinin solunda rezonans olmasıdır.
- 2) Silisyum atomu karbona göre daha elektropozitif olduğundan, silisyuma bağlı metil gurupları daha fazla perdelenir. Bu nedenle TMS sinyali oldukça yukarı alanda gözlenir.
- 3) TMS ucuz olup temin edilmesi kolaydır.
- 4) TMS, ölçülen bileşiklerle kesinlikle reaksiyon vermez.
- 5) TMS kaynama noktası çok küçük olduğundan (27 °C) spektrum kaydından sonra uzaklaştırılması kolaydır. Bu nedenle TMS herhangi bir safsızlık oluşturmaz.
- 6) TMS 12 tane eşdeğer protonu olduğundan konsantrasyonu düşük tutulsa bile şiddetli bir sinyal elde edilir.



Farklı, yaygın proton tiplerinin kimyasal kayma aralıklarını ifade eden aşağıdaki gibi genel bir sıralama yapmak mümkündür.



SEÇİLMİŞ BAZI PROTON TİPLERİ İÇİN YAKLAŞIK KİMYASAL KAYMA ARALIKLARI (ppm)

R-CH ₃	0.7 - 1.3	R-N-CH ₃	2.2 - 2.9	R-C≡C-H	4.5 - 6.5
R-CH ₂ -R	1.2 - 1.4	R-S-CH ₃	2.0 - 3.0		6.5 - 8.0
R ₃ CH	1.4 - 1.7	I-CH ₃	2.0 - 4.0		6.5 - 8.0
R-C≡C-CH ₃	1.6 - 2.6	Br-CH ₃	2.7 - 4.1		6.5 - 8.0
	2.1 - 2.4	Cl-CH ₃	3.1 - 4.1		5.0 - 9.0
	2.1 - 2.5	RO-CH ₃	3.2 - 3.8		9.0 - 10.0
	2.1 - 2.5	HO-CH ₃	3.2 - 3.8		11.0 - 12.0
N-CH ₃	2.1 - 3.0		3.5 - 4.8		
R-C-CH ₃	2.1 - 3.0	O ₂ N-CH ₃	4.1 - 4.3		
	2.3 - 2.7	F-CH ₃	4.2 - 4.8		
R-C-CH ₃	1.7 - 2.7	R-N-H	0.5 - 4.0	Ar-N-H	3.0 - 5.0
		R-O-H	0.5 - 5.0	Ar-O-H	4.0 - 7.0
				R-S-H	1.0 - 4.0

Genellikle hangi tip hidrojenlerin NMR skalasının seçilen hangi alan aralığında geldiğinin bilinmesi yeterlidir. Aşağıda görülen basit skala yardımıyla birçok spektrum kolaylıkla aydınlatılabilir.

Karb. asit COOH	Aldehit CHO	Benzen CH	Alken =C-H	C-H şayet elektronegatif bir atom C'a bağlı ise X-C-H	C-H C üzerinde Pi bağı varsa X=C-C-H	Alifatik C-H		
12	10	9	7	6	4	3	2	0

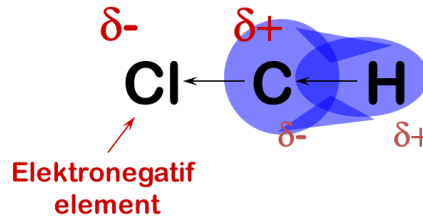
KİMYASAL KAYMAYI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Protonların farklı bölgelerde rezonans olmaları üç önemli nedene dayanmaktadır.

1. Elektronegatif elementlerin perdelememe etkisi
2. Genellikle moleküldeki pi-bağlı elektronlar tarafından oluşturulan Anizotropik alanlar.
3. Hidrojen bağlarından dolayı oluşan perdelememe etkisi

1) Elektronegatif elementlerin perdelememe etkisi

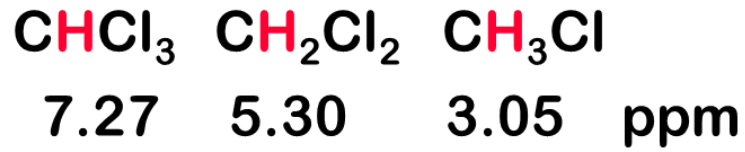
Perdelememe etkisi protonun daha aşağı alanda rezonansa gelmesine neden olur.



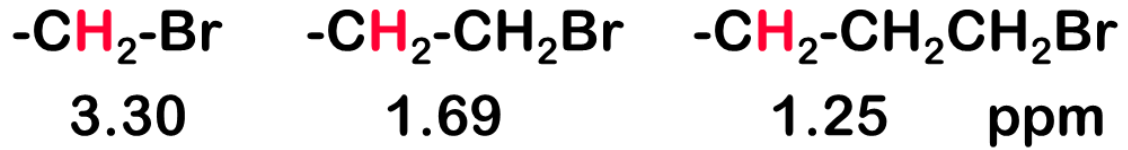
CH₃X 'ün Üzerindeki X'e Bağlı Kimyasal Kayma Değerleri

Bileşik CH ₃ X	CH ₃ F	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	CH ₄	(CH ₃) ₄ Si
Element X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Elektronegativite X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
Kimyasal kayma δ	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0

Bağlı bulunan süstitüentlerin elektronik etkileri kimyasal kaymayı etkilemektedir. Örneğin elektronegatif atomların sayısı arttıkça perdelememe etkisi artmakta ve daha aşağı alanda rezonans gerçekleşmektedir.

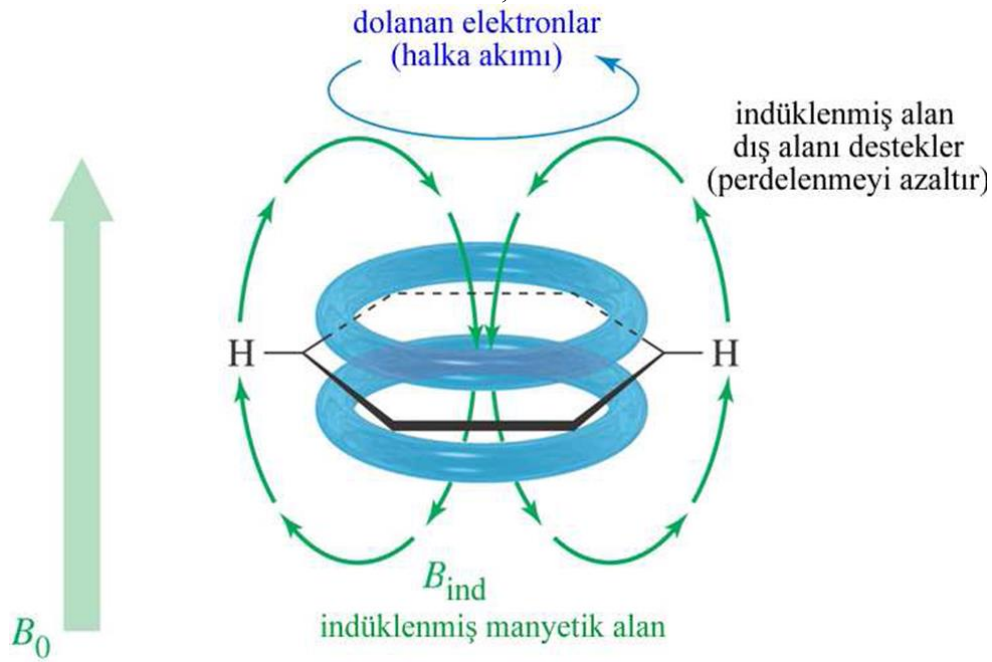


Bir başka örnek verecek olursak reaksiyon merkezinden uzaklaştıkça bağlı sübstitüentlerin indüktif etlisi azaldığından perdelememe etkisi azalır ve daha yukarı alanda rezonans gerçekleşir.

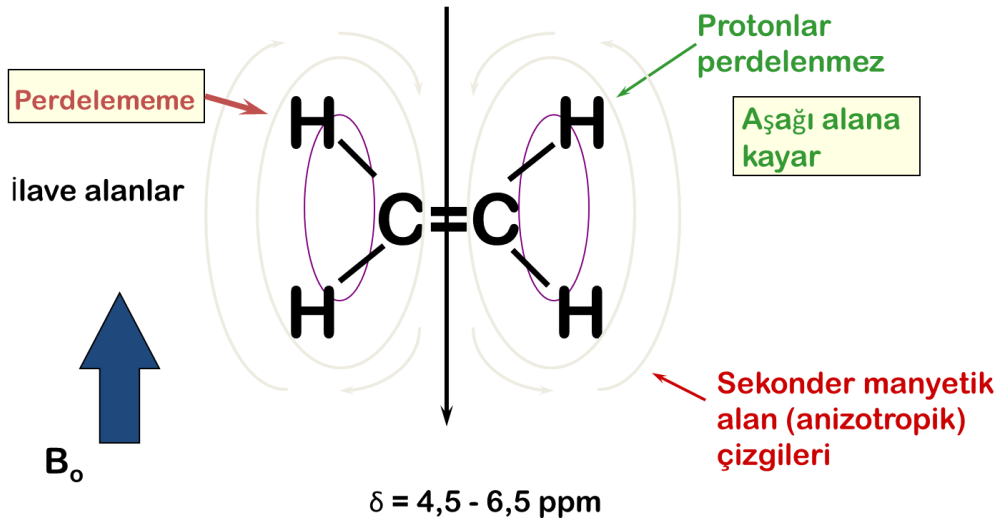


2. Moleküldeki pi-bağlı elektronlar tarafından oluşturulan Anizotropik alanlar

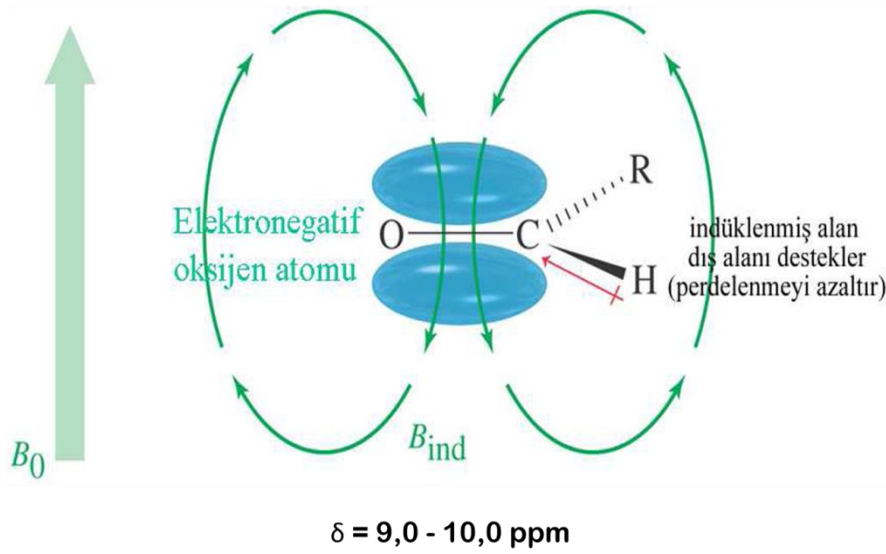
Bir pi- bağının ve ya pi-sistemlerinin varlığı kimyasal kayma değerlerini önemli ölçüde etkilemektedir. Mesela benzen halkası;



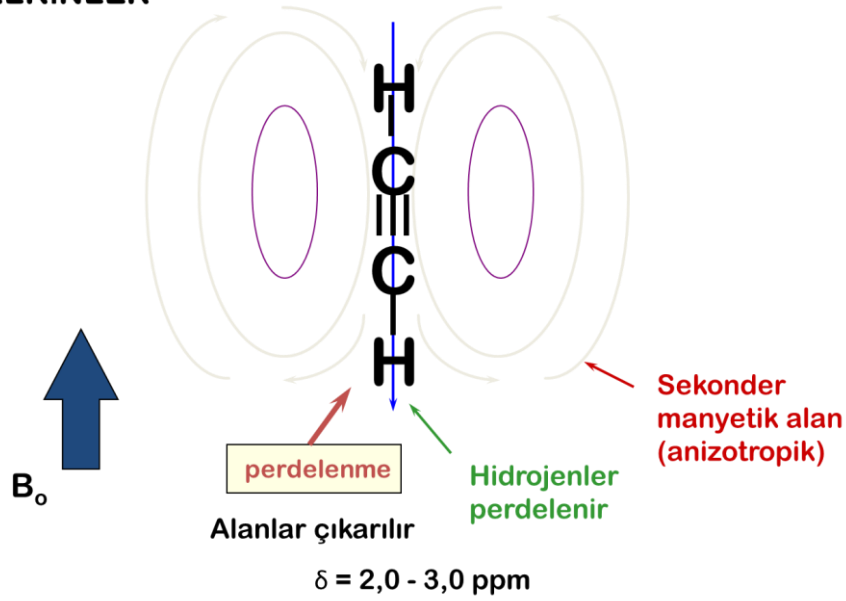
ALKENLER



ALDEHİTLER

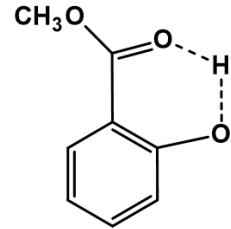
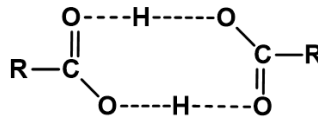
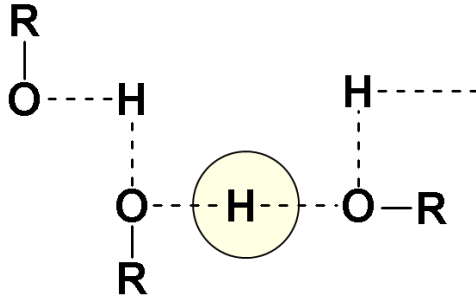


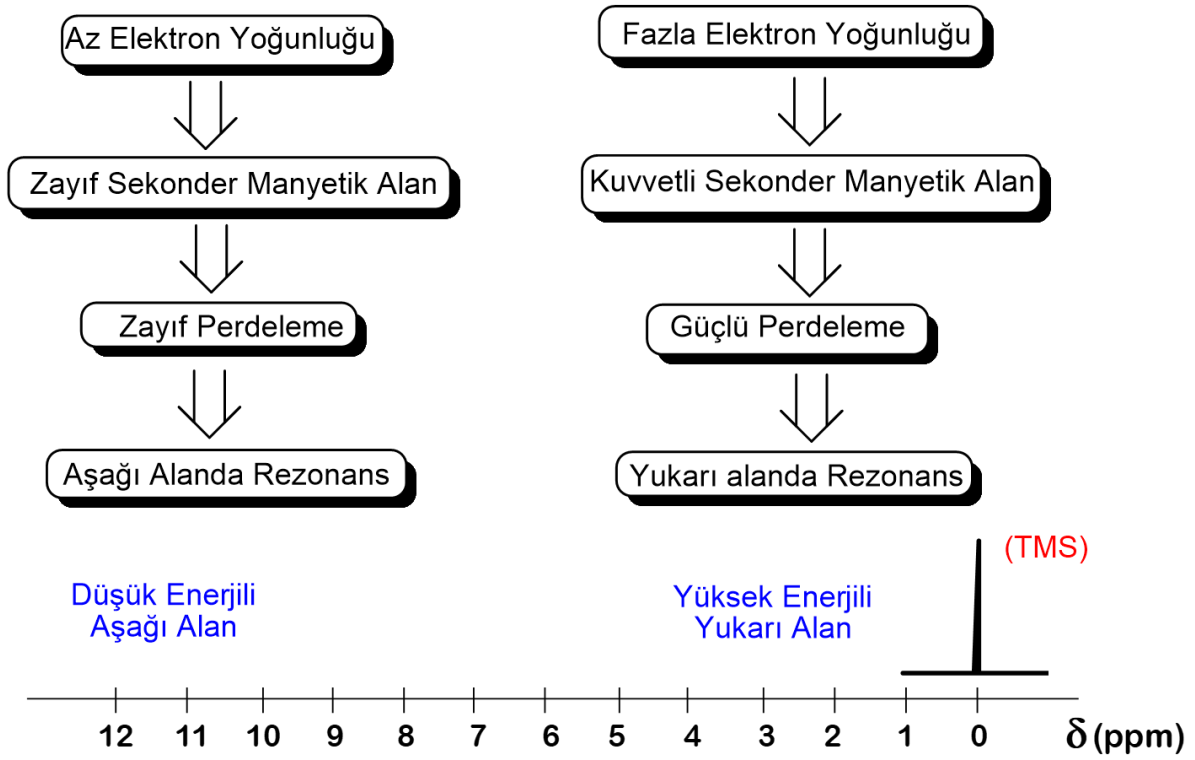
ALKİNLER



3. Hidrojen bağlarından dolayı oluşan perdelememe etkisi

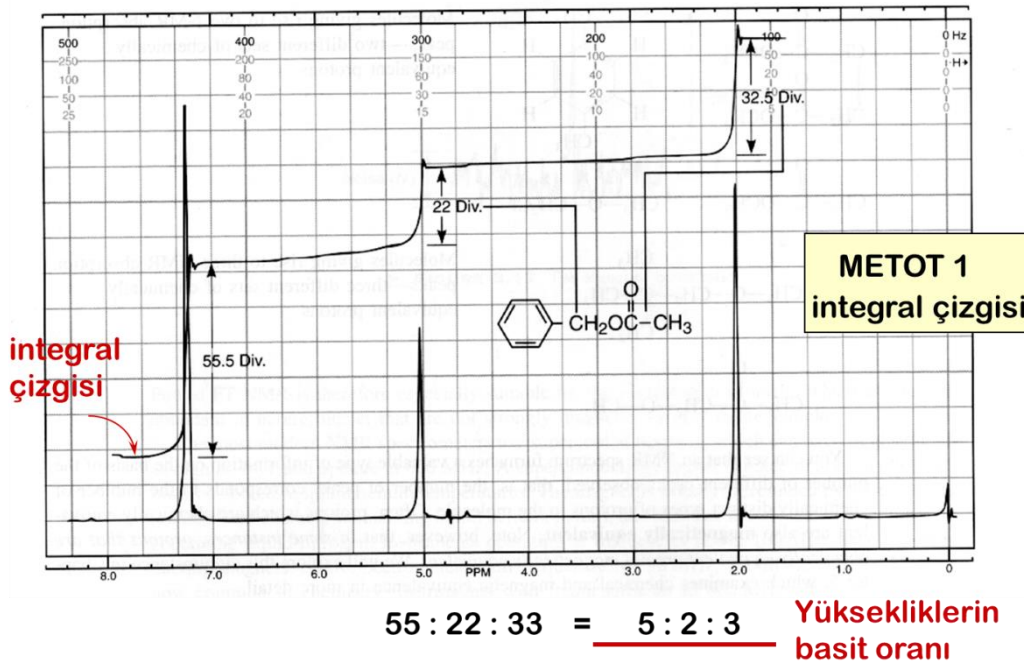
Kimyasal kayma değeri molekölün yapısında ne kadar H-bağı olduğuna da bağlıdır. Mesela alkollerin kimyasal kayma değeri 0.5 ppm'den (serbest O-H) 5.0 ppm'e kadar (birçok H- bağı) değışir. Hidrojen bağı oluşumu O-H bağının uzamasına ve proton etrafındaki valans bağ elektronlarının yoğunluğunun azalmasına neden olur. Sonuç olarak NMR spektrumunda perdelememe ve daha aşağı alana kayma gözlenir.

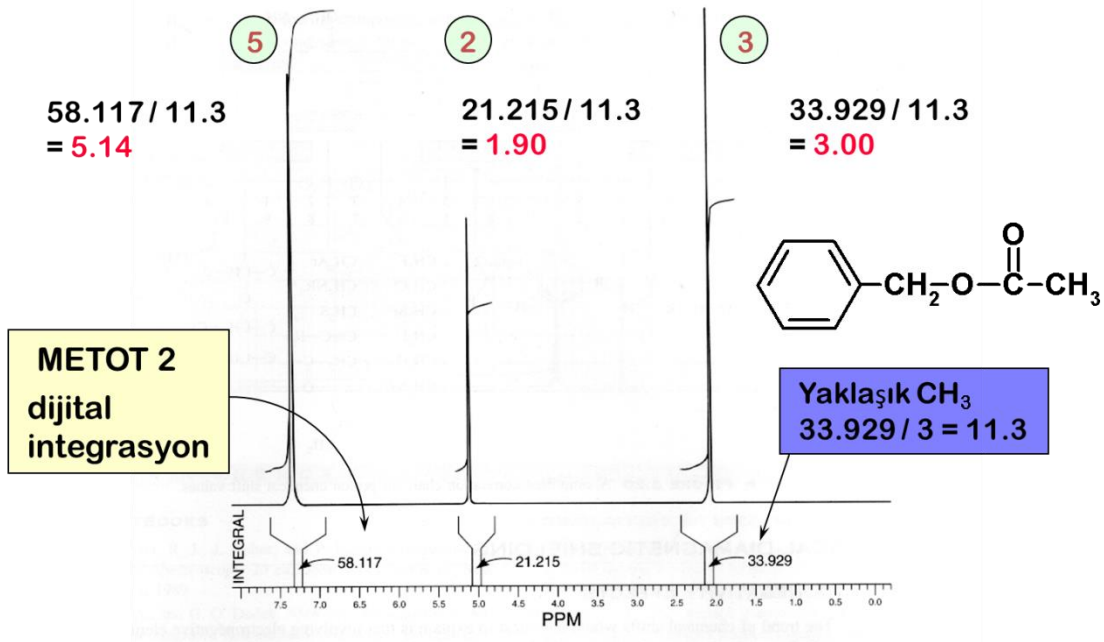




PİK ALANLARININ İNTEGRASYONU ve İNTEGRAL EĞRİSİ

Bir NMR spektrumunda pikler altındaki alanları ölçersek, alanların oranlarının, her bir sinyale sebep olan proton sayıları ile aynı olduğunu buluruz. İntegral eğrilerinin yüksekliği sinyallerin altında kalan alanlarla orantılıdır. Örneğin benzilasetat molekülündeki piklerin sayısal oranları integral çizgisinden veya piklerin altında kalan alanların integrasyonundan belirleyebiliriz.





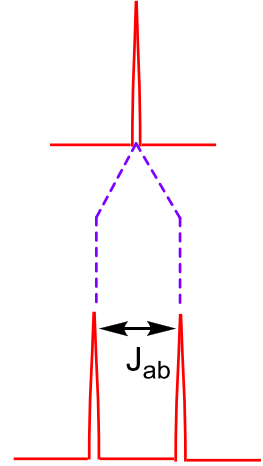
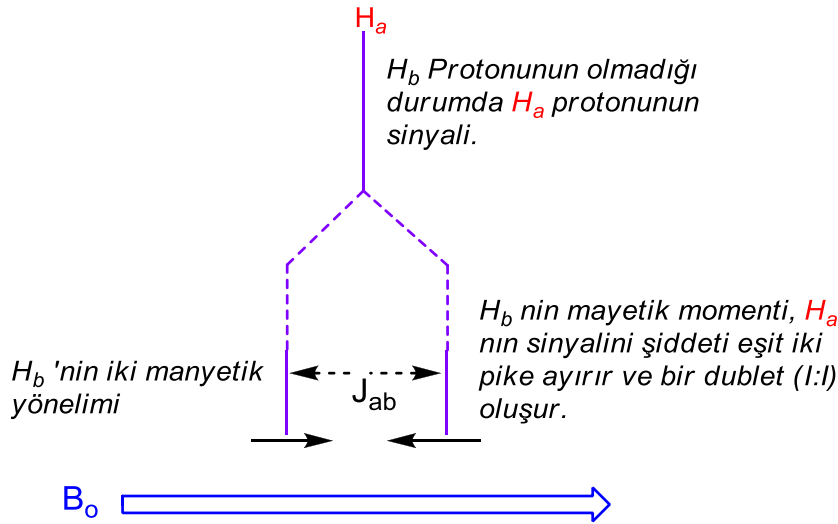
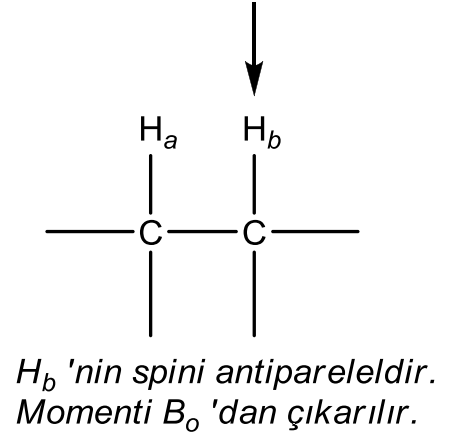
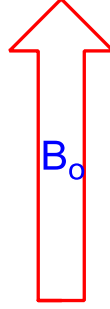
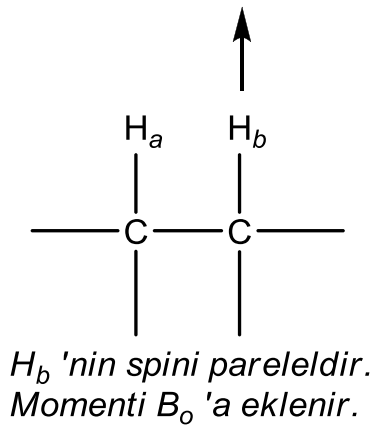
SPİN-SPİN ETKİLEŞİMİ

Organik bileşiklerde çoğu zaman protonlar birbirlerine komşu oldukları için sinyallerde yarılmalar gözlenir. Komşu grupların etkisi ile protonların yarılmasına **spin-spin etkileşimi** denir. Bu sayede komşu grupta kaç tane proton olduğu hakkında bilgi elde ederiz. Meydana gelen multipletlerin pik şiddetleri ve adlandırılmaları paskal üçgeni esas alınarak aşağıdaki şekilde gerçekleştirilir.

1	—	singlet		tekli
1 1	—	doublet		ikili
1 2 1	—	triplet		üçlü
1 3 3 1	—	quartet		dörtlü
1 4 6 4 1	—	quintet		beşli
1 5 10 10 5 1	—	sextet		altılı
1 6 15 20 15 6 1	—	septet		
1 7 21 35 35 21 7 1	—	octet		

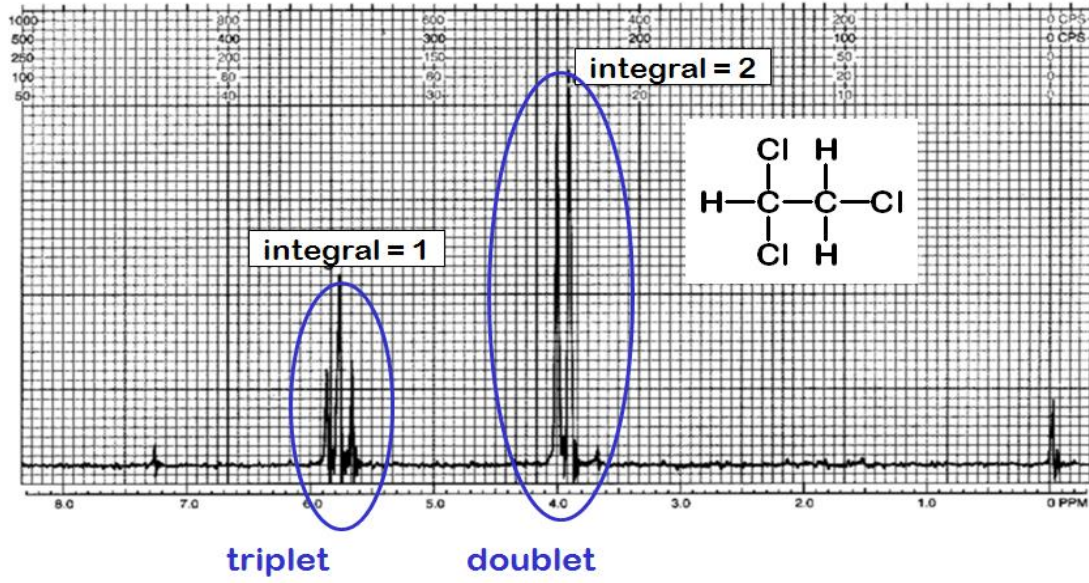
Peki protonlar neden spin-spin etkileşmesi gösterirler? Sinyalin yarılması komşu protonların iki spin durumundan (paralel ve antiparalel) ileri gelir.

H_b 'nin iki spin durumu ile H_a 'nın sinyalinin yarılması:



İkili piklerin merkezleri arasındaki mesafeye **eşleşme sabiti J_{ab}** adı verilir ve bu sabit hertz cinsinden ifade edilir. Eşleşme sabitinin büyüklüğü uygulanan manyetik alanın büyüklüğüne bağlı değildir ve aletin çalıştığı frekans ne olursa olsun, eşleşme sabitlerinin değeri (Hz cinsinden) hep aynı olur.

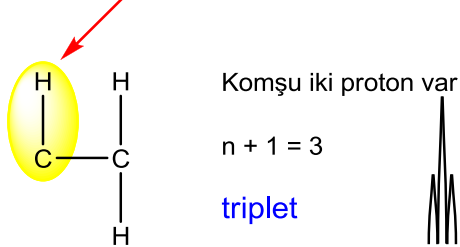
1,1,2-trikloretanı'nın ^1H NMR spektrumu incelendiğinde iki farklı proton türüne ait piklerin birer singlet olarak değil de bir triplet ve bir dublet olarak yarıldıkları görülür.



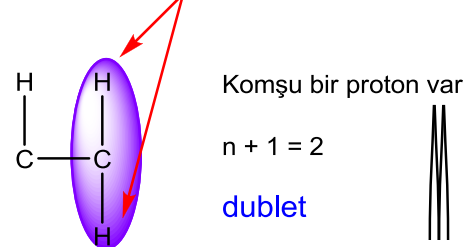
n + 1 KURALI

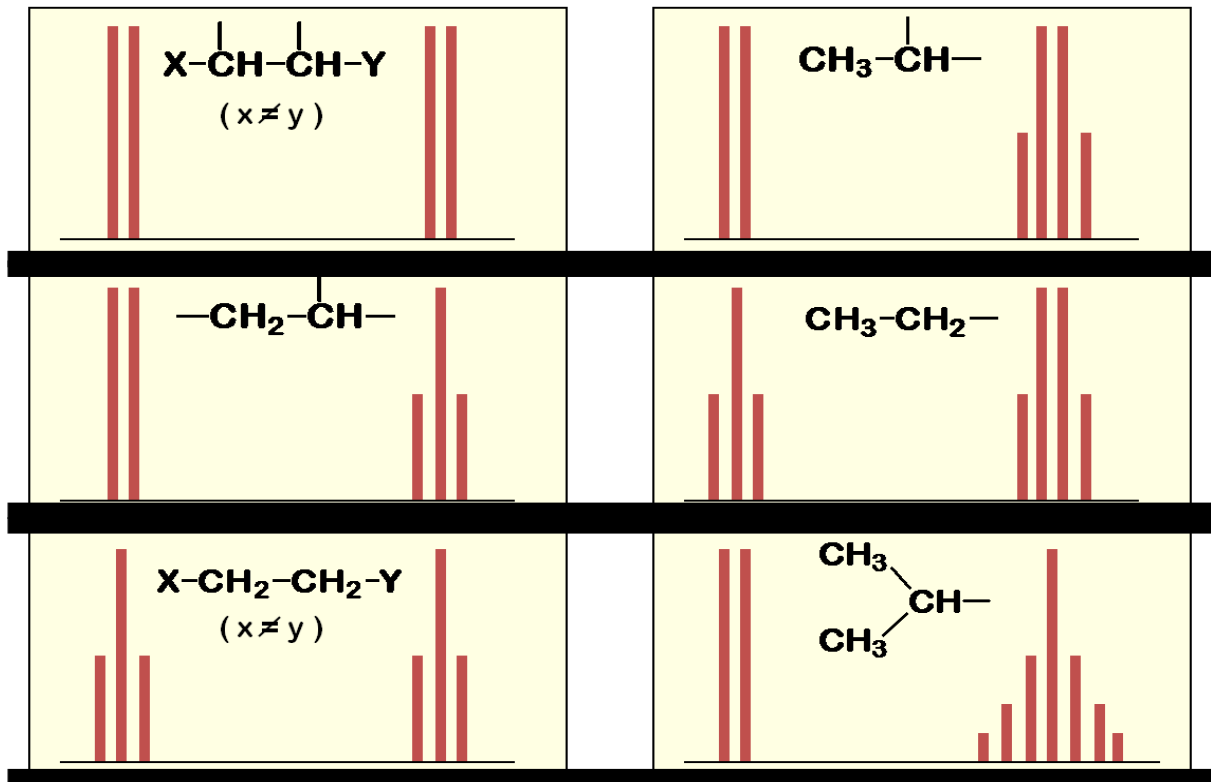
Bir protonun NMR soğurmasındaki spin-spin yarımla piklerinin sayısı, söz konusu protona eşdeğer olmayan komşu protonların sayısına bağlıdır. Pikin komşu gruplarda ki eşdeğer olmayan protonların bir fazlasına yarımla **n+1 kuralı** olarak ifade edilir.

Bu hidrojenin piki iki komşu proton tarafından yarımla.



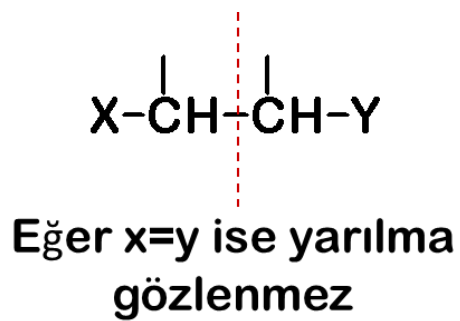
Bu hidrojenler komşu proton tarafından yarımla.



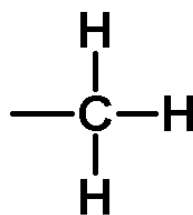
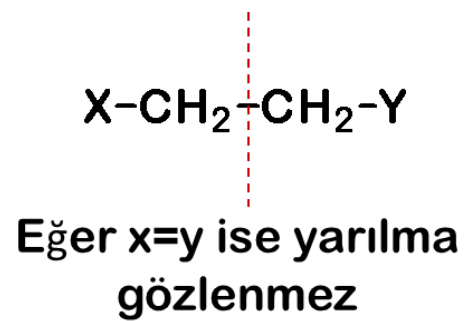


n + 1 Kuralının İstisnaları

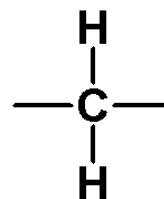
- Simetri nedeniyle eşdeğer özellik gösteren protonlar genellikle birbirlerini yarmazlar.
- Aynı gruptaki benzer özellikli protonlar birbirlerini genellikle yarmazlar.



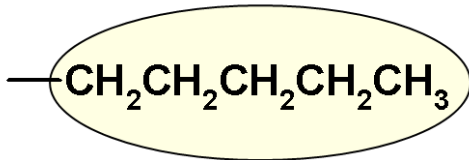
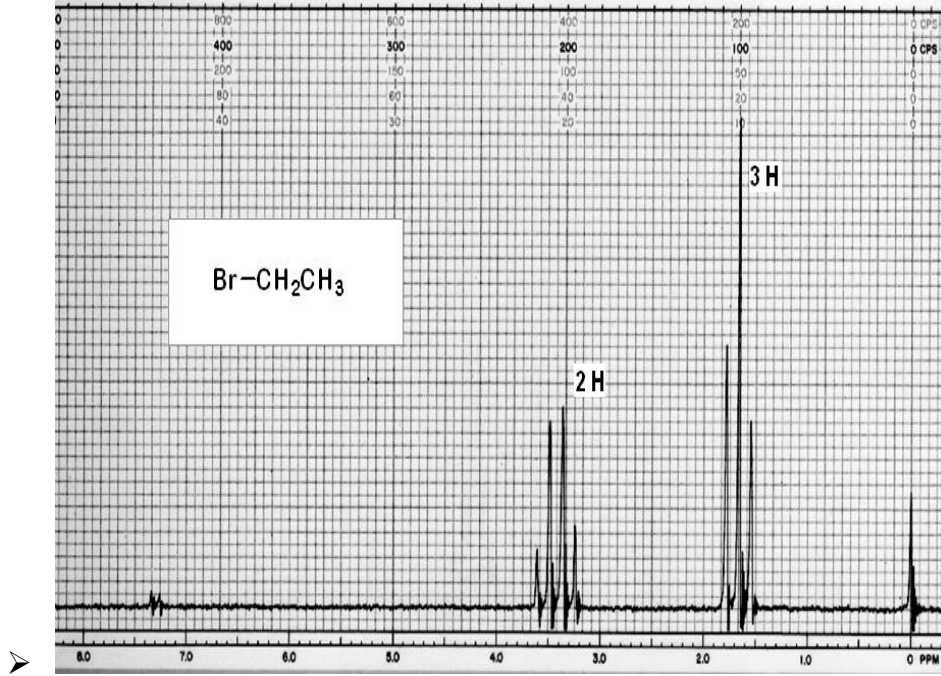
simetrik



veya

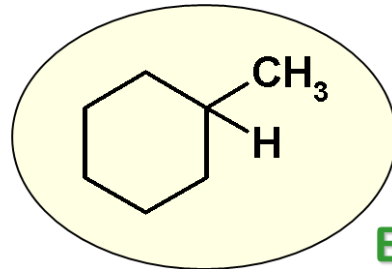


- Prensip olarak $n + 1$ kuralı doymuş alifatik zincirli veya doymuş halkalı yapılarda ki protonlara uyg ulanır. Benzen halkası ve çift bağlar üzerindeki protonlar için uygulanmaz.

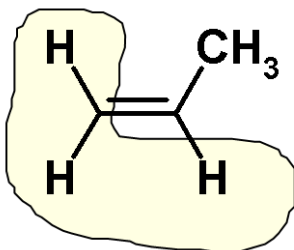


Evet

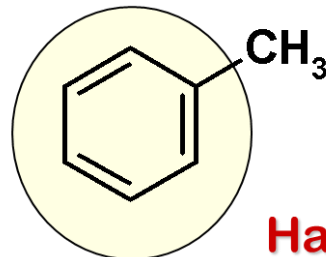
veya



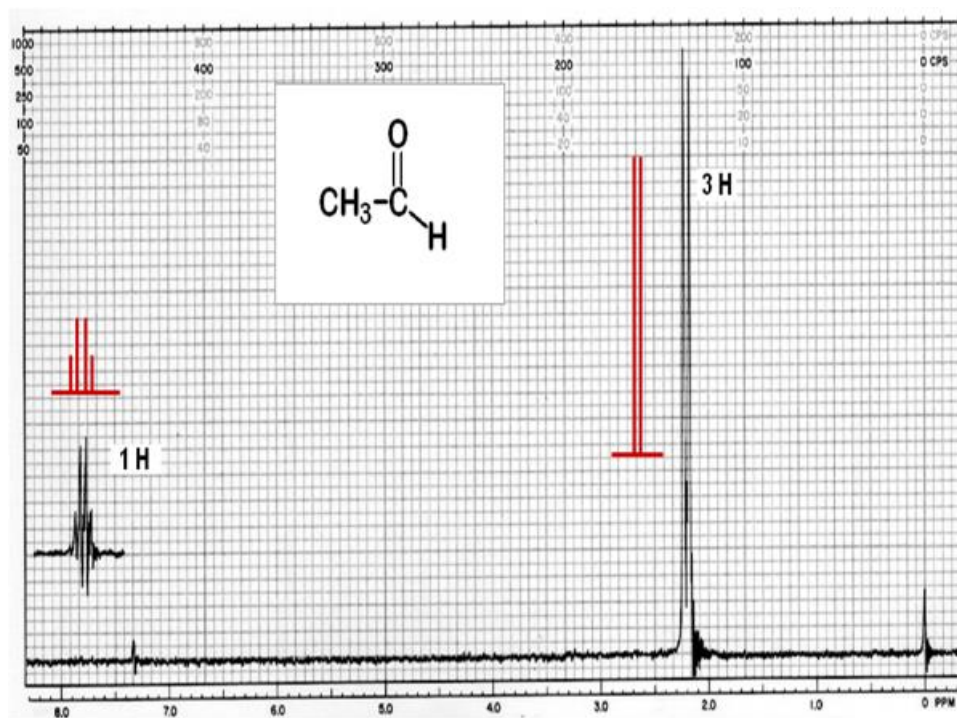
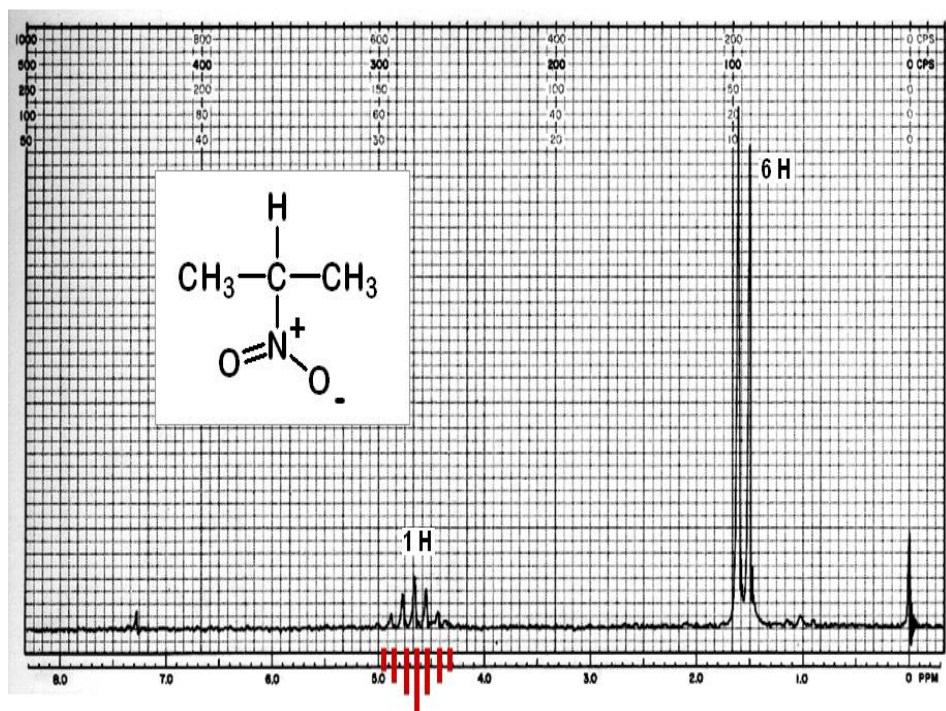
Evet



Hayır



Hayır



N-H ve O-H Sinyalleri

N-H ve O-H grupları çoğu zaman çevreleri ile etkileşmezler. Çünkü bunlar oynak protonlara sahiptirler. Rezonansları oldukça geniş bir bölgede gözlenir ve genellikle tekli (singlet) geçişler görülür. O-H gurupları yayvan bir singlet pik veririler bunun sebebi oksijene bağlı protonun sabit bir yerinin olmaması ve netice de sabit bir yeri olmayan protonun ortalama değeri alınacak bir pik oluşturmastır.

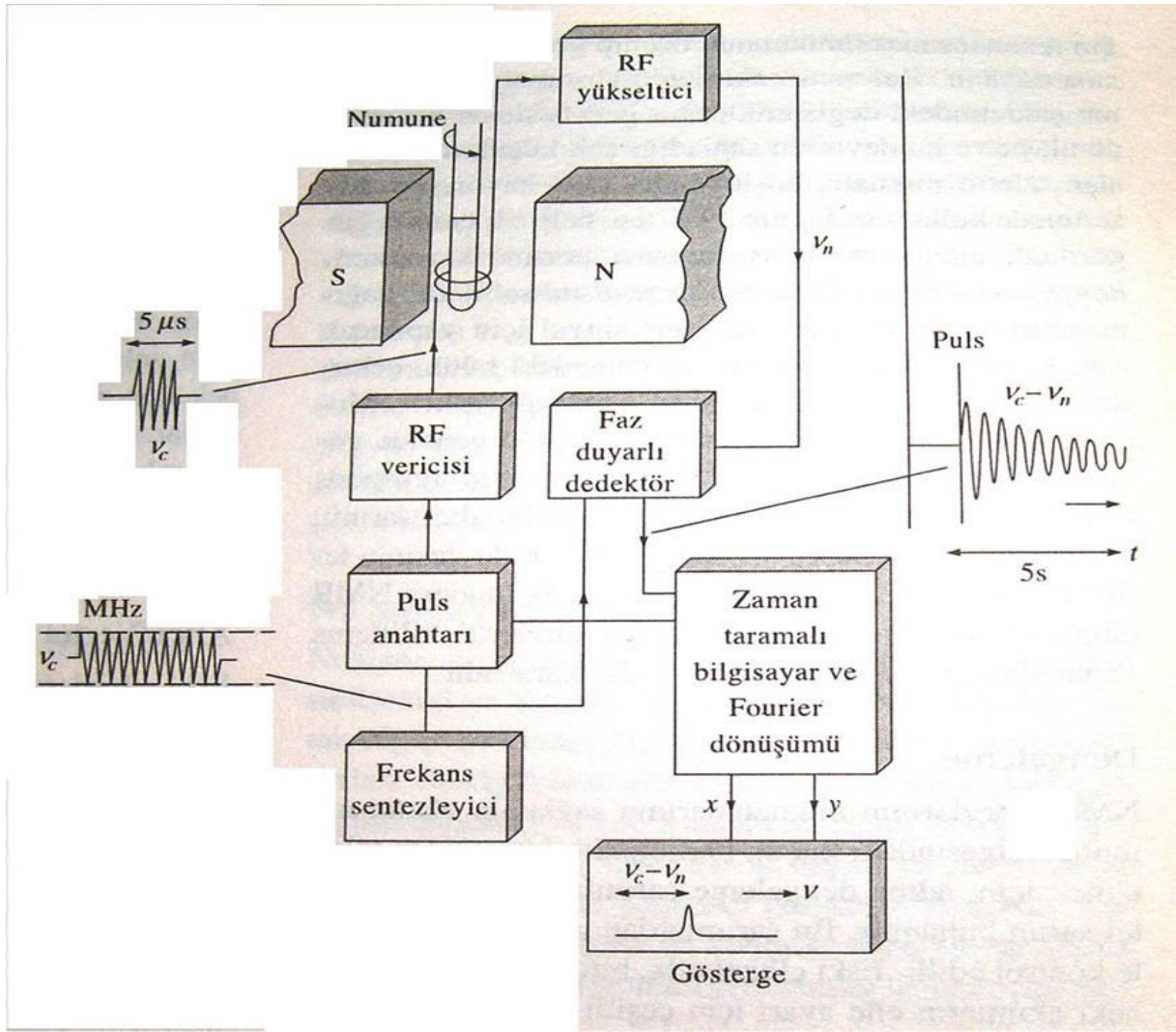
Kimyasal kayma konsantrasyona ve çözücüye göre değişir.

Sonuç olarak, ¹HNMR spektrumundan elde edilebilecek bilgiler aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- ✓ Molekülün yapısında kaç farklı tür protonun var olduğu hakkında bilgi verir. Yapıda kaç farklı pik varsa o kadar proton vardır.
- ✓ Sinyal gruplarının yerleri protonun türünü gösterir (aromatik, alifatik, olefinik vs.)
- ✓ Sinyal gruplarındaki yarılmalar komşu gruptaki proton sayısını ve bağ özelliklerini verir.
- ✓ Sıcaklık değiştirilerek molekülde bulunan prosesler belirlenebilir.
- ✓ Sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonu proton sayıları hakkında bilgi verir.

NMR SPEKTROSKOPİSİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ

- ✓ NMR spektrometreleri temelde dört bölümden oluşur. Kutup uçları arasında yüksek derecede homojen manyetik alan içeren mıknatıs, çok kararlı bir radyo frekansı vericisi, Radyo frekansı alıcısı ve kaydedici (monitör).
- ✓ **Sürekli Dalga (CW) NMR spektrometreleri;** Numune sabit bir frekansta bir elektromanyetik enerji ile ışınlanırken, manyetik alan şiddeti sürekli değiştirilecek şekilde tasarımılanabilir.
- ✓ **Fourier Transform (FT) NMR spektrometreleri;** frekans ya da manyetik alan taraması yerine molekülde bulunan ve çeşitli kimyasal çevrelere sahip tüm çekirdeklerin aynı anda uyarılmasını sağlayacak şekilde bir uyarma yapılarak da elde edilebilir.



¹³C-NMR Spektroskopisi

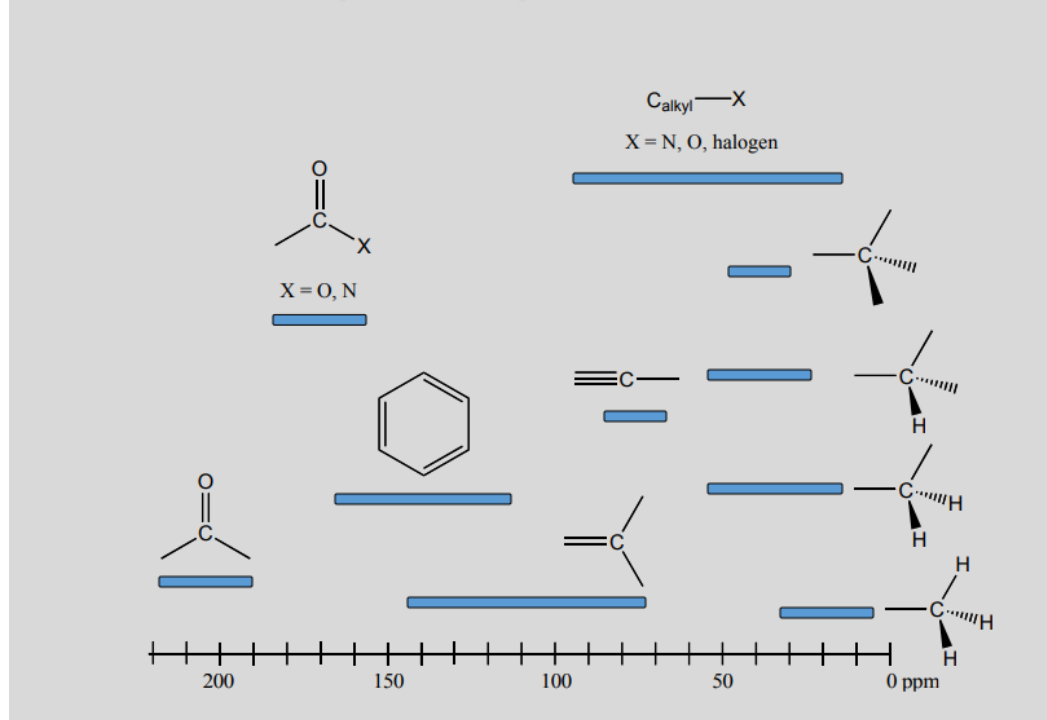
- _ Eşit olmayan her bir ¹³C farklı bir sinyal verir
 - _ ¹³C, üzerinde bulunan ¹H sayısına göre yarılr (n + 1) kuralı
 - _ Kimyasal kayma aralığı 0-250 Hz ve yarılmaları kolayca gözleyemeyiz.
- Genel olarak, bir organik bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu şu bilgileri sağlar:

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

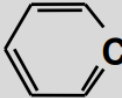




^1H NMR ile kıyaslandığında, ^{13}C NMR da :

- İntegral alınmaz
- Proton için rezonans aralığı 0-12 ppm iken ^{13}C NMR da 0-220 ppm dir

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		110-160
RCH_2R	15-55		160 - 180
R_3CH	20-60		165 - 180
RCH_2I	0-40		175 - 185
RCH_2Br	25-65		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

Karbonil (keton) 205-220(ppm)

Karbonil (aldehid) 190-200(ppm)

Karbonil (ester, asid) 170-185 (ppm)

Aromatik 125-150(ppm)

Alken 115-140

Alkin 67-85

RCH_2OH 50-65

RCH_2Cl 40-45

RCH_2NH_2 37-45

R_3CH 25-35

$\text{CH}_3\text{CO-}$ 20-30

R_2CH_2 16-25

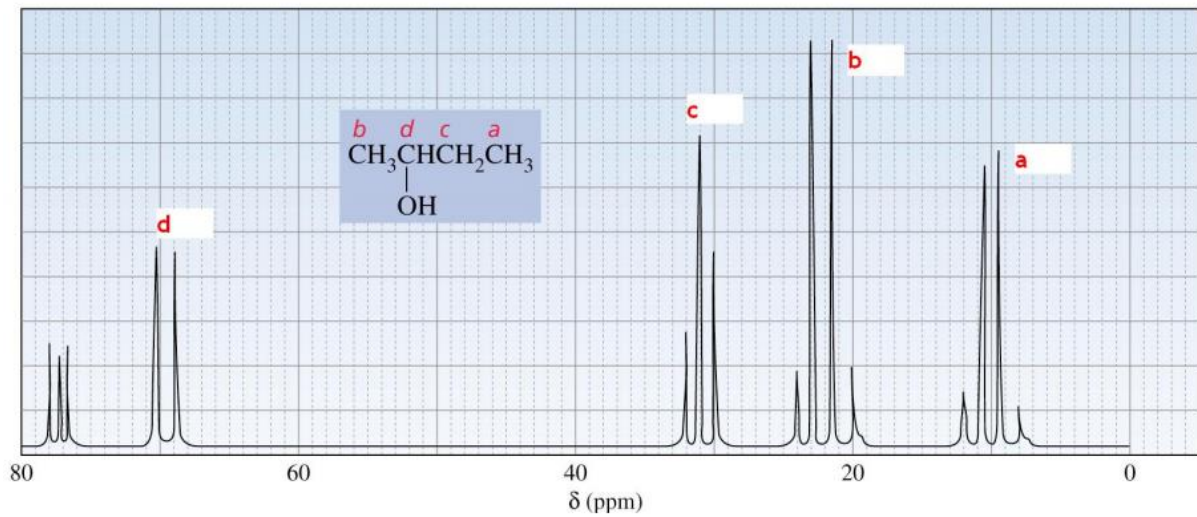
RCH_3 10-15

Yarılmalar

- Karbonlar taşıdıkları H ler ile “coupling” oluşturur ve dolayısıyla “yarılır”.

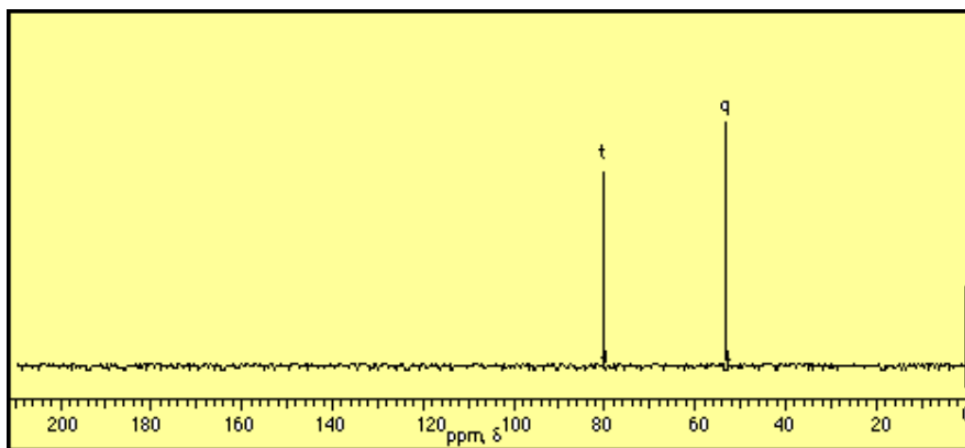
Böylece ^{13}C -NMR spektrumunda

- 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.

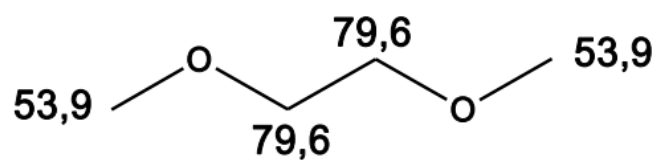


Problemler:

1. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$

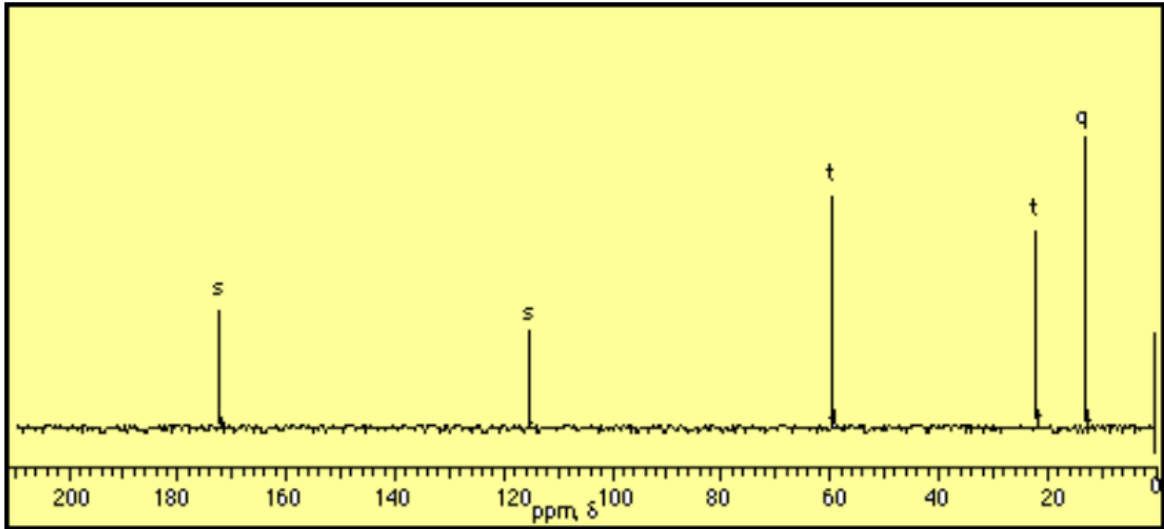


- δ 80: triplet (bir CH_2)
- δ 54 : quartet (CH_3)



1,2-dimethoxyethane

2. $C_5H_7O_2N$



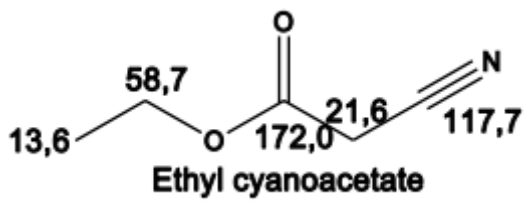
' δ 172: bir singlet (-C-) bir karbonil , KA veya ester

' δ 118 : bir singlet (-C-) alken, alkin

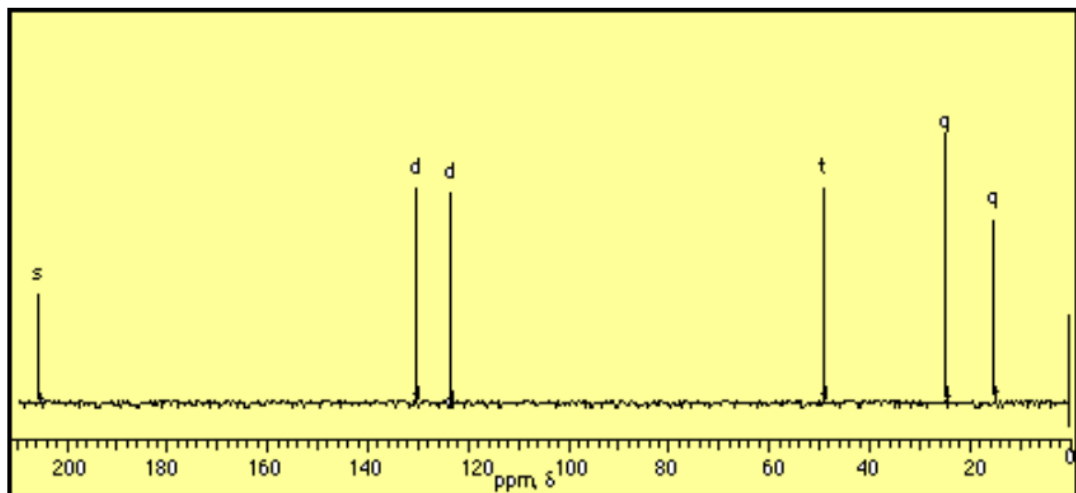
' δ 59 : bir triplet (CH_2) bir elektronegatif komşu

' δ 22: bir triplet (CH_2) bir p sistemine veya zayıf elektronegatif komşu

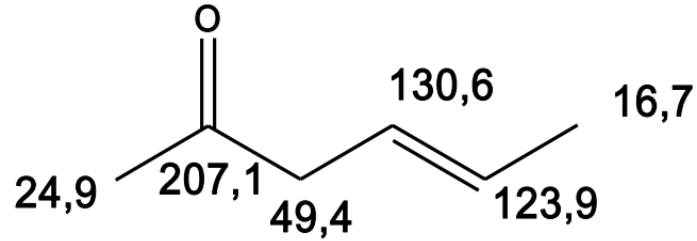
' δ 14 : bir quartet (CH_3) terminal CH_3



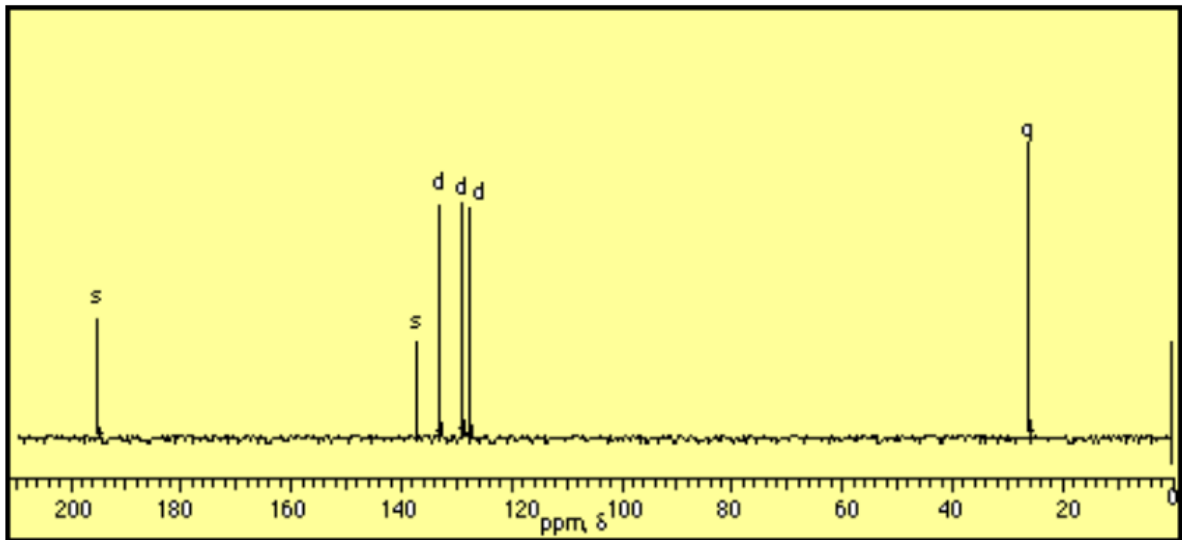
3. $C_6H_{10}O$



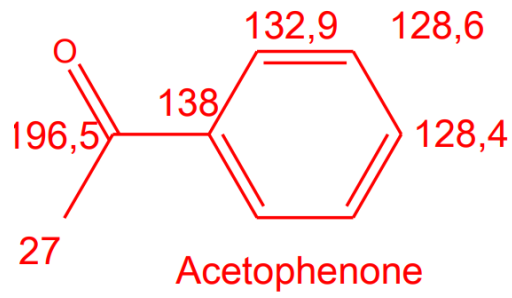
- δ 17 bir quartet (CH_3)
 - δ 25 bir quartet (CH_3)
 - δ 49 bir triplet (CH_2) elektronegatif komşu
 - δ 124 bir doublet (CH)
 - δ 131 bir doublet (CH)
 - δ 207 bir singlet ($-\text{C}-$) karbonil bölgesi
- $\left. \begin{array}{l} \delta 17 \text{ bir quartet } (\text{CH}_3) \\ \delta 25 \text{ bir quartet } (\text{CH}_3) \end{array} \right\} \text{Ternimal } \text{CH}_3$
 $\left. \begin{array}{l} \delta 124 \text{ bir doublet } (\text{CH}) \\ \delta 131 \text{ bir doublet } (\text{CH}) \end{array} \right\} \text{Alken bölgesi } -\text{CH}=\text{CH}-$



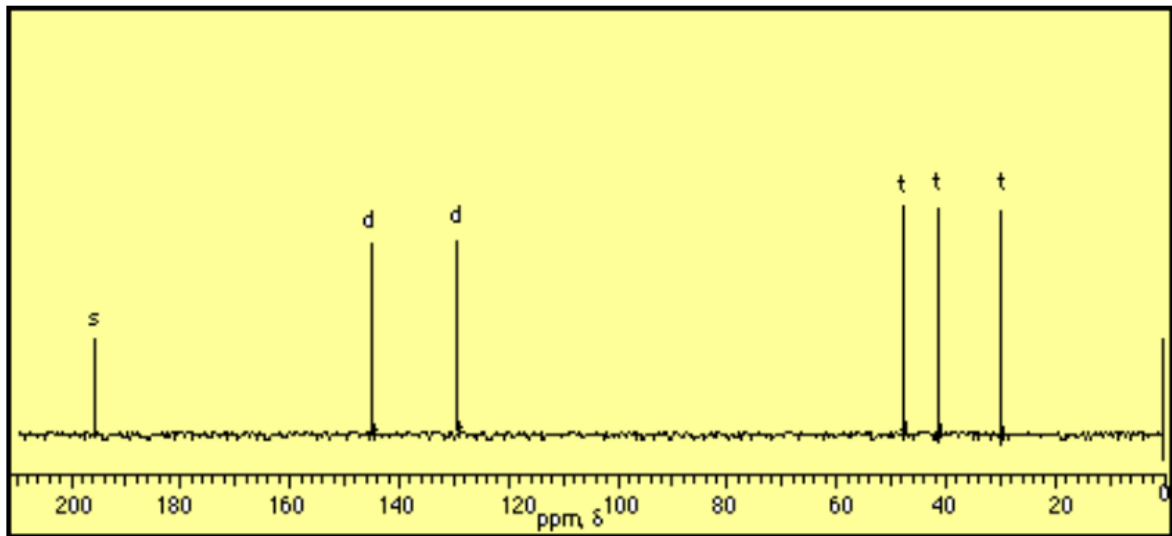
4. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$



- δ 27 q (CH_3)
 - δ 128, 129, 133 üç tane d (CH)
 - δ 137 s, ($-\text{C}-$)
 - δ 197 s, karbonil bölgesi ($-\text{C}-$)
- $\left. \begin{array}{l} \delta 137 \text{ s, } (-\text{C}-) \\ \delta 197 \text{ s, karbonil bölgesi } (-\text{C}-) \end{array} \right\} \text{Aromatik bölge}$



5. C₆H₈O



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

