



T.C.

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

YEŞİLYURT DEMİR ÇELİK MESLEK YÜKSEKOKULU

KİMYA TEKNOLOJİSİ PROGRAMI KTP 224-ENSTRÜMENTAL ANALİZ

NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ-2 (devamı)

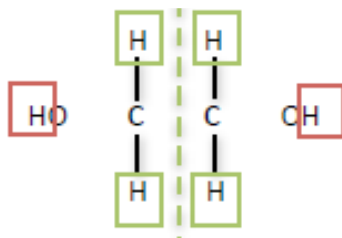
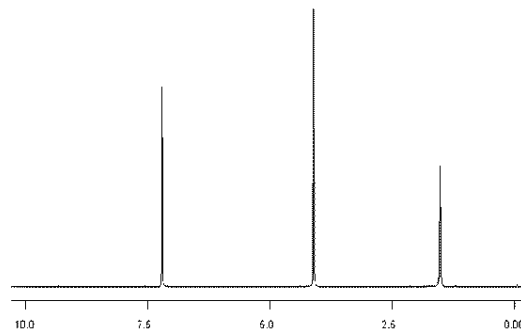
12. Hafta

özenilen üniversite

1.5. NMR Spektrumu

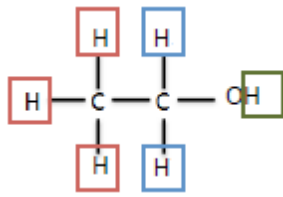
NMR teorisi ve kimyasal kayma konularından bahsettikten sonra, örnek bir NMR spektrumu nasıl yorumlanır, açıklayalım. Öncelikle bilmemiz gereken iki terim var. Bunlar eşdeğer proton ve eşdeğer olmayan proton kavramlarıdır. Bir NMR spektrumunda aynı merkezlere bağlı ve her açıdan özdeş olan protonlara eşdeğer (equivalent) protonlar denir. Bu protonlar aynı manyetik çevreye sahiptir ve aynı δ değerinde rezonans yaparlar yani pik (sinyal) verirler. Eşdeğer olmayan protonlar ise; tek bir şekilde farklılık gösteren protonlardır. Bunlar birbirinden farklı NMR sinyalleri verirler.

Örneğin bu NMR spektrumunda, 3 farklı eşdeğer olmayan proton seti vardır.

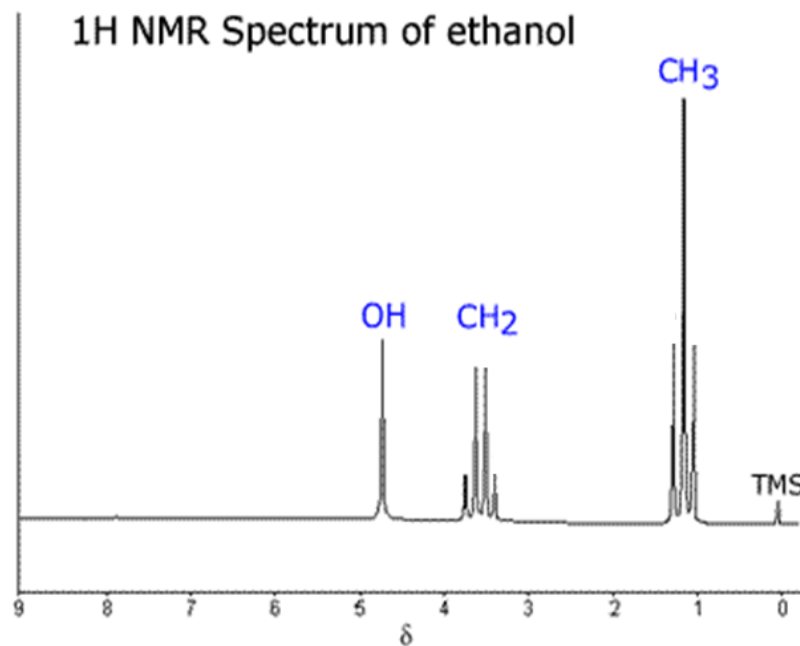


Etilen glikole bakalım: Yeşil olan protonlar birbirine eşdeğerdir. Görüntüleri simetriktir. Aynı δ değerinde sinyal verirler. Bağlı oldukları karbonlar, bir karbona bir de oksijene bağlıdır. Fakat kırmızı olanlar da oksijene bağlı, o oksijenler ise bir karbona bağlıdır.

Bunlar da kendi içinde eşdeğerdir. Fakat kırmızı ve yeşil işaretli protonlar farklı manyetik çevreye sahip (biri oksijene bağlı, diğerleri karbona bağlı) olmadığından eşdeğer proton değildir. Etilen glikol iki farklı (kırmızı ve yeşil) eşdeğer olmayan protonlardır. Bu nedenle, etilen glikolün NMR spektrumu iki eşdeğer olmayan proton seti olduğundan iki pikden oluşur. Yeşil işaretli protonların verdiği pik şiddeti kırmızı işaretli protonların pik şiddetinden çok daha fazladır. Çünkü pik uzunluğu pikin kaç protondan meydana geldiği ile ilgilidir.



Etanole bakalım: Kırmızı işaretli protonlar eşdeğer. Çünkü metil grubunun protonlara doğrudan karbona bağlı o bağlı oldukları karbondaki komşu karbona bağlıdır. Aynı çevreye sahipler. Metilendeki (mavi) protonlar karbona doğrudan bağlı bu karbon ise bir karbon ve bir oksijene bağlı. Yeşil proton ise doğrudan oksijene bağlı. Bu demek oluyorki üç eşdeğer olmayan proton setine sahip olan etanol üç pik verir (Şekil 8).

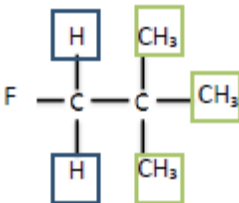


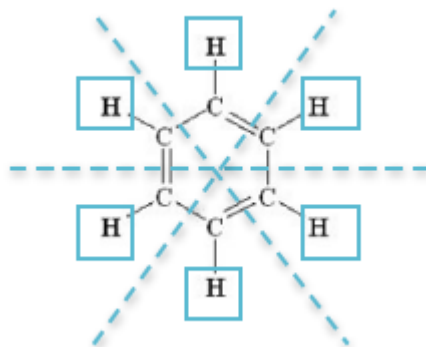
Şekil 8. Etanolün NMR spektrumu[Alıntı:<https://ibchem.com/IB16/11.35.htm>]

Etanolün spektrumuna daha yakından bakalım. Bu spektrumda ilk dikkat edilmesi gereken TMS'in 0 değerinde pik vermesidir. Genel olarak bu standart pik numune içine ilave edildiği için her NMR spektrumunda gözlenir ve bu pik sıfır değeri olarak kabul edilir. Daha önce ayrıntılarını anlattığımız gibi diğer pikler TMS'e göre kayma değerlerine göre sıralanır. TMS haricinde etanole ait OH, CH₂ ve CH₃ gruplarındaki protonlara ait üç farklı absorpsiyon piki görülmektedir. Burada OH grubundaki proton karbona göre oksijenin çok daha elektronegatif olması dolayısı ile OH grubundaki protonun elektron yoğunluğu en düşüktür ve CH₂ ve CH₃ gruplarına göre çok daha büyük deltada pik verecektir. CH₂ grubundaki protonlar ise karbonun bağlı olduğu

oksijenin elektronegatifliğinden etkilendiği için metil grubuna göre protonları etrafındaki elektron yoğunluğunun daha düşük olması sebebiyle daha solda (daha büyük δ değerinde) pik verecektir. Metilen grubunun verdiği pik üç protondan oluştuğu için diğer piklere göre daha şiddetlidir. Burada, metilen ve metil grubu piklerinde (tek bir pik yerine birkaç pikten oluşmakta) yarılmalar vardır. Bunun sebebi “Spin-spin Yarılmaları” başlıklı bölümde açıklanacaktır.

Farklı birkaç örneğe daha bakalım:

 (1-flor-2,2-dimetilpropan) Yeşil olan metil gruplarındaki tüm protonlar (9 adet) eşdeğerdir. Metil gruplarındaki protonların hepsi doğrudan bir karbona o karbon ise başka bir karbona bağlıdır. Metilen grubunda ise protonlar (mavi renki) kendi içinde eşdeğerdir. İki eşdeğer olmayan proton seti vardır ve iki pik NMR’da verir.

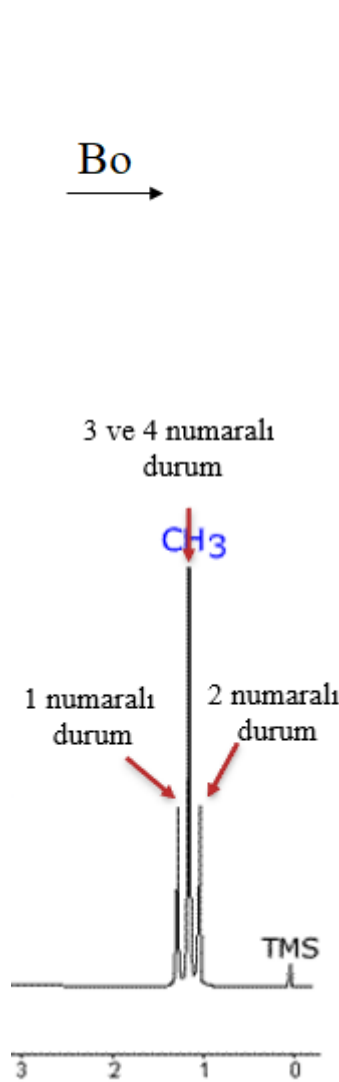


Benzen halkasındaki tüm hidrojenler birbirine eşdeğerdir ve tek bir NMR piki verirler.

1.6 Spin-Spin Yarılması

Bir gruba veya protona ait NMR pikinin komşu grupların etkisi ile birtakım piklere ayrılmasına (yarılmasına) spin-spin yarılması denir. Şekil 8’e bakıldığında etanolde yer alan metilen grubu proton piklerinin 4 dar pike (metil grubu proton piklerinin de 3 dar pike ayrıldığı) görülmektedir. Bu metilen grubu piklerinin şiddeti (pik alanları) arasında 1:2:2:1 olmak üzere sabit bir oran vardır. Metil grubunda ise bu oran 1:3:1’dir. Bu oranlar, bir grupta bulunan protonların diğer grupta bulunan protonların rezonansa gelme alanlarını değiştirmesinden kaynaklıdır. Örnek üzerinden açıklayalım.

Etanol molekülündeki metilen gruplarının metil grubu protonlarının rezonansını nasıl etkilediğine bakalım. Daha önce açıkladığımız gibi bir protonun iki spin hali (α ve β) vardır. Buna göre metilen grubunda bulunan iki protonun dört spin hali ve dört spin kombinasyonu ortaya çıkar. Bu kombinasyonların herbirinin meydana gelme ihtimalleri aynıdır. Her bir spin bir okla gösterilirse:



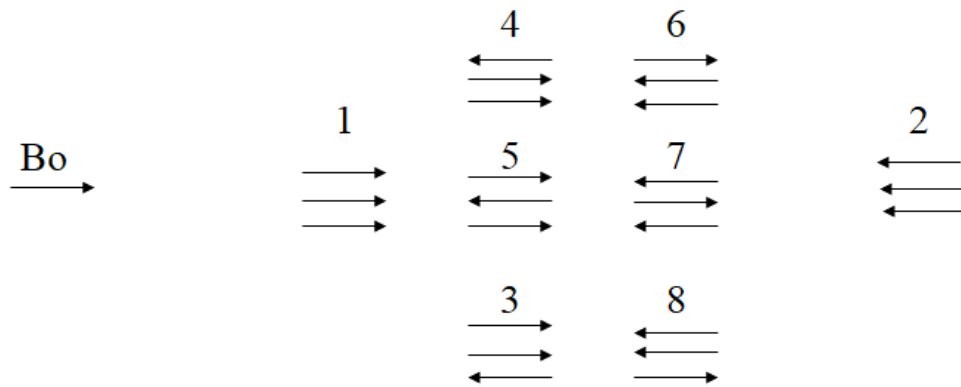
1 numaralı durumda her iki spin yönü de aynı olup uygulanan manyetik alan ile aynı yöndedir. Bu durum manyetik alan şiddetini artırır ve uygulanan daha düşük manyetik alanda rezonansa meydana gelir. 2 numaralı durumda her iki spin yönü de aynı olup uygulanan manyetik alan ile zıt yöndedir. Bu durum manyetik alan şiddetini azaltır ve uygulanan daha yüksek manyetik alanda protonlar rezonansa gelir. 3 ve 4 numaralı durumlarda ise spinler birbirine zıt yönlü olup (birbirlerinin etkisini yok eder) bunların uygulanan manyetik alana etkileri yoktur. Buna göre komşu metilen grubundan herhangi bir anda geçip, metil protonları üzerine gelen manyetik alanın şiddeti hangi kombinasyon ile karşılaştığına bağlıdır. 1 numaralı durumla karşılaştığında manyetik alan ile aynı yönde olduğundan uygulanan alandan daha düşük

manyetik alanda rezonans meydana getirir. Soldaki pik meydana gelir. 2 numaralı durumla karşılaştığında ise yönü uygulanan manyetik alana zıt olduğu için magnetik alan şiddetini düşürür. Bu nedenle protonların rezonans yapması için uygulanan daha yüksek bir manyetik alana ihtiyaç duyarlar. Ve bu durumda sağdaki pik meydana gelir. 3 ve 4 numaralı durumla karşılaştığında ise uygulanan alan üzerine etkisi yoktur.

özenilen üniversite

Bu nedenle ortadaki dar pik meydana gelir. Bu pikin meydana gelmesinde iki kombinasyon rol oynadığından, alanı sağ ve solu bulunan piklerin alanları toplamına eşittir. Yani oran 1:2:1 şeklindedir.

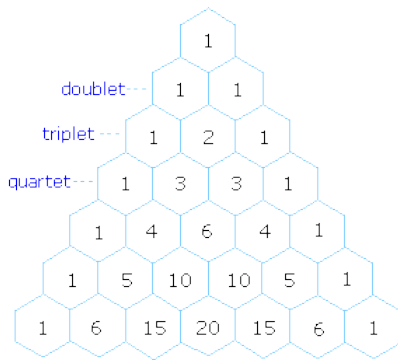
Metilen grubu protonlarının rezonansı ise tıpkı metil grubunda olduğu gibi komşu gruplardaki protonların manyetik alanından etkilenir. Bu durumda metilen grubunu metil grubu protonları etkiler. Burada da benzer şekilde bu kez 3 protonun 6 spin hali ve 8 spin kombinasyonu ortaya çıkar:



3,4,5 numaralı kombinasyondan bir pik, 6,7,8 numaralı kombinasyondan bir, 1 nolu kombinasyondan bir ve 2 nolu kombinasyondan bir olmak üzere 4 pik meydana gelir. 3,4,5 numaralı kombinasyondan ve 6,7,8 numaralı kombinasyondan meydana gelen piklerin alanları, 1 veya 2 numaralı kombinasyondan meydana gelen piklerin alanlarının üç katıdır. Buna göre piklerin alanlarının oranı 1:3:3:1 olacaktır.

Tüm bu anlatılan sebepten dolayı, etanolün NMR spektrumunda metil grubu proton pikleri 3'e ; metilen grubu pikleri ise 4'e ayrılmıştır.

Genel olarak bu durum için şu genelleme yapılmıştır: Komşu grup protonlarının etkisi altında bir grubun piki $(n+1)$ tane dar pike ayrılmaktadır. n burada grubu etkileyen komşu gruptaki proton sayısıdır. Etanolde metilen durumunda komşu grubun proton sayısı (hidrojen sayısı) 3 olduğundan; metilen grubu piki $3+1=4$ dar pike ayrılmıştır. Ayrılma oranları ise pascalın üçgenine göre olduğu bilinmektedir. Özetle ;



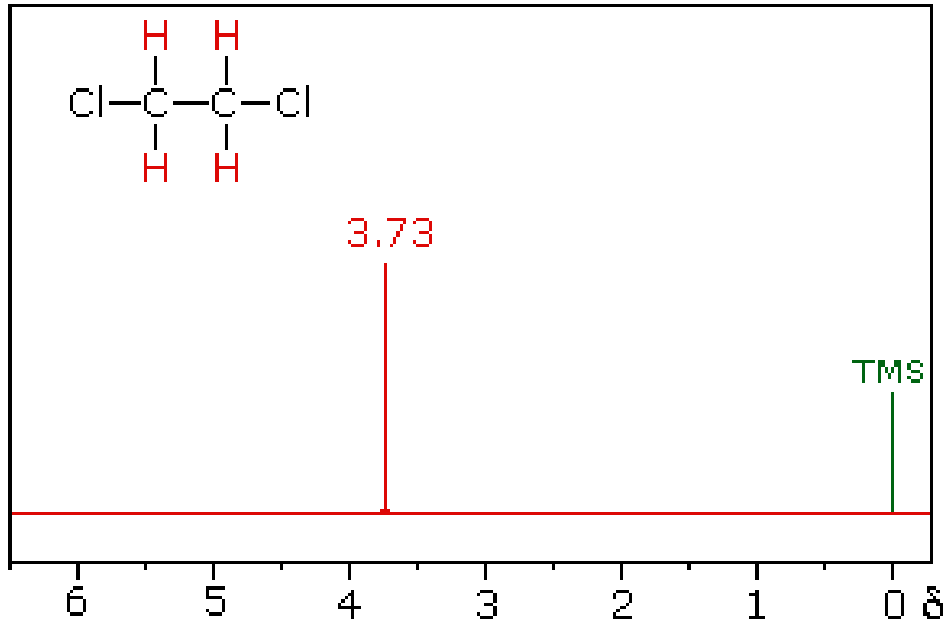
Pascal's Triangle

| Komşu proton sayısı (n) | Bağıl pik alanları | Pik sayısı |
|-------------------------|--------------------|------------|
| 0 | 1 | 1 |
| 1 | 1:1 | 2 |
| 2 | 1:2:1 | 3 |
| 3 | 1:3:3:1 | 4 |
| 4 | 1:4:6:4:1 | 5 |
| 5 | 1:5:10:10:5:1 | 6 |

Fakat daha karmaşık durumlarda söz konusudur. Bazı grupların rezonansları birden fazla grupta bulunan ve eşdeğer olmayan protonlar tarafından etkilenebilir. Örneğin; n-propanol'de ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ikinci sıradaki metilen grubu hem sol tarafındaki metil grubu hem de sağ tarafındaki metilen grubu protonları tarafından etkilenmektedir. Bu durumda ise pik $(n_a+1)(n_b+1)$ sayıda yarılmaktadır. a ve b indisleri; farklı komşu grupları işaret etmektedir. Örneğin bu metilen grubu piki $(3+1)(2+1)=12$ dar pike yarılacaktır. Ama bu pik sayısı ayırma gücü (frekans okuma hassasiyeti iyi olan) iyi olan cihazlarda net bir şekilde ortaya çıkar. Aksi halde, bu pik yarıldığı bazı piklerin arasında çok fazla frekans farkı olmadığından (0,4 Hz gibi) cihaz bunu tam farketmeyerek bunu tek bir pik olarak yansıtabilir ve neticede 6 dar pik meydana gelebilir.

1.7 H-NMR İLE İLGİLİ ÖRNEKLER

➤ 1,2- dikloroetan H-NMR spektrumu

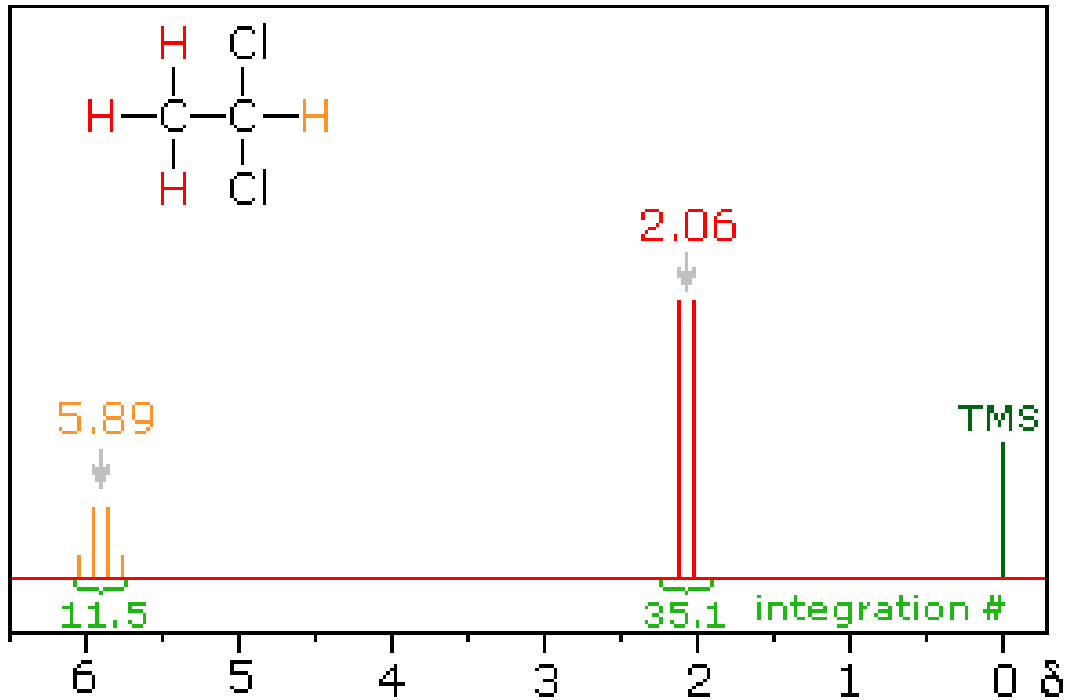


(Alıntı: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/nmr/nmr1.htm>)

Yapı H-NMR spektrumun içerisine yerleştirilmiş durumdadır. Yapıya bakıldığında 4 protona birbirine eşdeğerdir. Bu nedenle spin-spin yarılmaması olmayacak ve tek bir pik H-NMR’da elde edilecektir. Yapıda oldukça elektronegatif iki klor grubu olmasından dolayı, klor atomları elektronları kendine daha çok çekecek ve protonlar etrafındaki elektron yoğunluğu az olacaktır. Yani elektronların perdeleme etkisini azaltacak ve bu daha yüksek δ değerinde rezonans yapmasına sebep olacaktır. Daha önce bunun sebebi Bölüm 1.4’de detaylı açıklanmıştı. Şimdide kapalı formülleri 1,2-dikloroetan ile yapı izomeri 1,1-dikloroetan örneğine bakalım.

➤ 1,1- dikloroetan H-NMR spektrumu

Yapı H-NMR spektrumun içerisine yerleştirilmiş durumdadır.

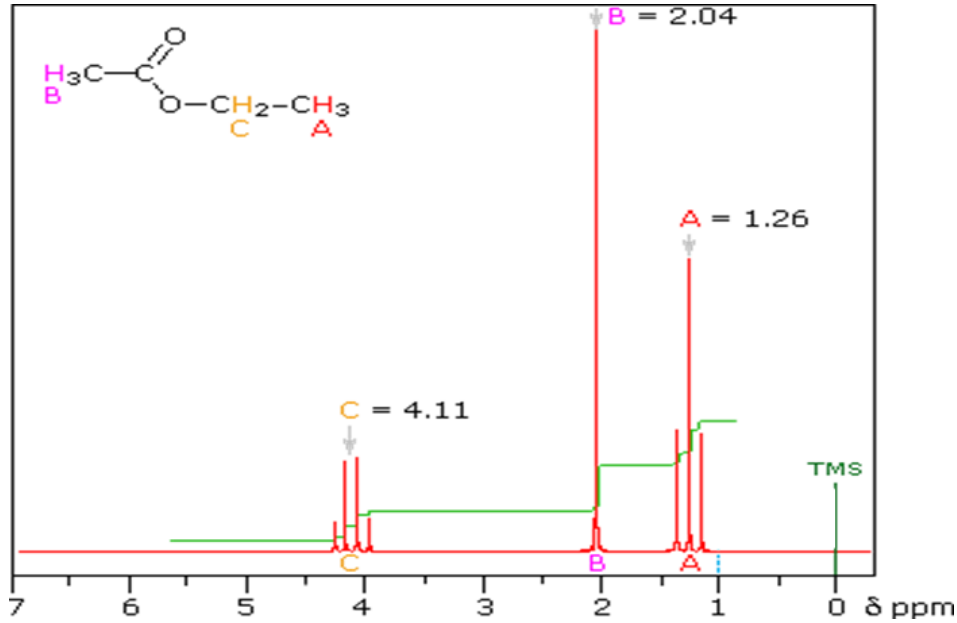


(Alıntı: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/nmr/nmr1.htm>)

Yapıya bakıldığında kırmızı renkli protonların birbirine eşdeğer olduğu görülmektedir. Fakat, sarı işaretli proton bunlara eşdeğer değildir. Bu durumda yapı iki ayrı yerde pik verecektir. Bu iki eşdeğer olmayan protonlardan sarı renkte olan protonun bağlı olduğu karbona iki klor grubu bağlı olduğu için perdeleme daha az olacak (elektronegatif klor atomlarından dolayı etrafındaki elektron yoğunluğu azalacak) ve kırmızı renkli protonlara göre çok daha yüksek δ değerinde pik verecektir. Ayrıca, bu proton kırmızı renkli gösterilen komşu protonlar tarafından $(3+1)=4$ pike yarılacaktır (1:3:3:1 oranında). Kırmızı renkte olan üç eşdeğer protonun piki ise bu sarı renk ile gösterilen proton tarafından $(1+1)=2$ pike yarılacaktır (1:1 oranında). Tüm bu anlatılanlar NMR spektrumunda görülmektedir. Ek bir bilgi: Bu NMR spektrumunda piklerin altında kalan alanda hesaplanmıştır. Bu alan hesabına göre diğer üç protona eşdeğer olmayan tek bir protonun (sarı renkli) altında kalan alan (11,5) olduğu proton sayısına bağlı olarak diğer 3 eşdeğer hidrojenin altında kalan alanın (35.1) yaklaşık 3'te biri kadardır. NMR pikleri bu şekilde piklerin altındaki alanlar hesaplanırsa kaç hidrojenin bu piki oluşturduğu bulunabilir.

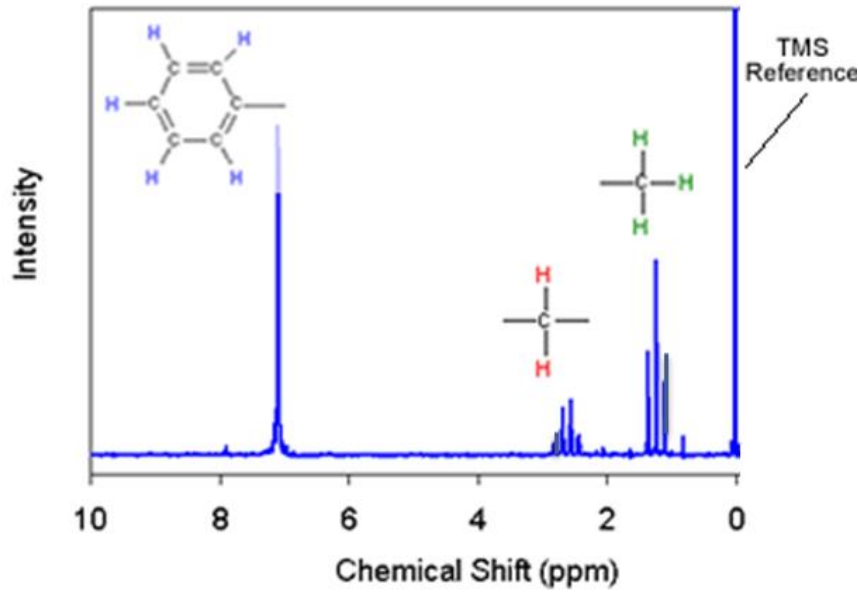
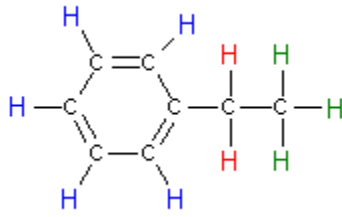
➤ Etil asetat NMR spektrumu

Yapı H-NMR spektrumun içerisine yerleştirilmiş durumdadır.



Yapıya bakıldığında sarı, pembe ve kırmızı olarak renklendirilmiş üç farklı eşdeğer olmayan proton seti mevcut bu da bu organik bileşiğin H-NMR spektrumuna bakılmadan da spektrumda 3 pik vereceği anlaşılmaktadır. Bu piklerden en yüksek δ değere sahip olacak protonlar sarı renkli olanlardır. (bağlı olduğu karbon doğrudan elektronegatif oksijene bağlı) Bu pik hemen yanında bulunan komşu 3 eşdeğer proton tarafından $(3+1)=4$ pike ayrılmıştır. Diğer eşdeğer olmayan proton setlerine bakıldığında pembe renkli protonların doğrudan bağlı olduğu karbon bir başka karbona bağlıdır. Bu karbon üzerinde çift bağlı oksijen vardır. Oksijen hem elektronegatif hem de çift bağın perdelememe etkisinden dolayı kırmızı renkli daha olandan daha yüksek δ değerinde rezonans olacağı açıktır. Bu eşdeğer proton seti komşu hidrojenlerden çok uzak olduğu için spin-spin yarılmaları meydana gelmeyecektir. (Genel olarak protonların diğer protonlardan etkilenmemesi için en az 4 bağ uzaklıkta olmalıdır). Kırmızı renkli gösterilen eşdeğer proton seti ise sarı renkli gösterilen 2 eşdeğer proton tarafından $(2+1)=3$ pike ayrılmıştır.

➤ Etilbenzen NMR spektrumu

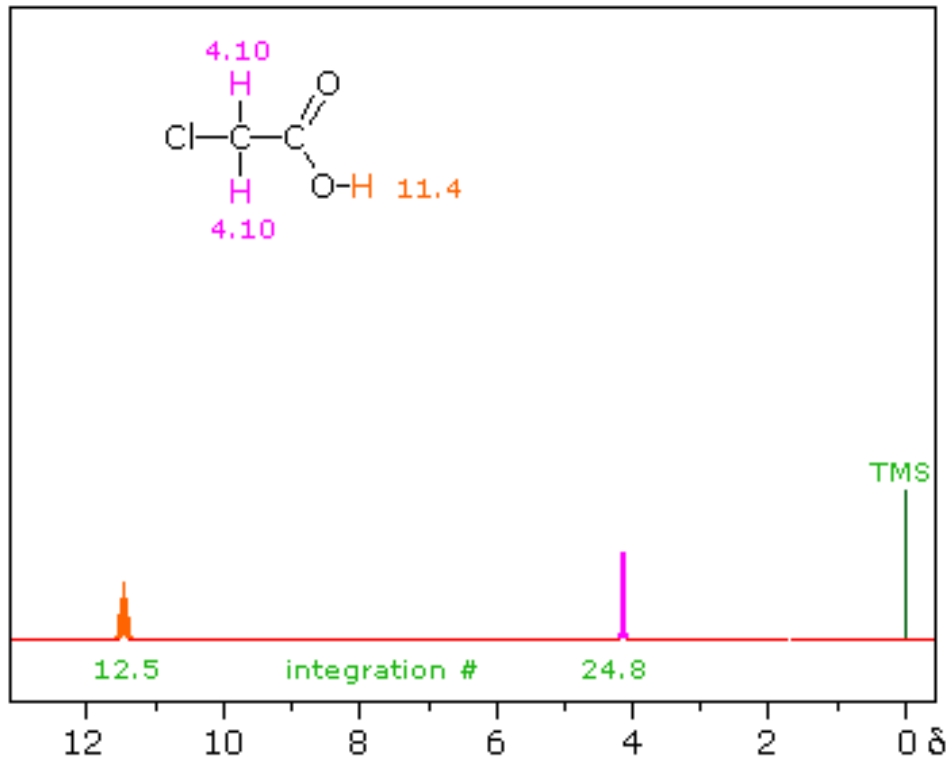


[Alıntı: <https://www.kutztown.edu/academics/colleges-and-departments/liberal-arts-and-sciences/departments/physical-sciences/chemistry-and-biochemistry/instrumentation/nuclear-magnetic-resonance-spectroscopy.html>]

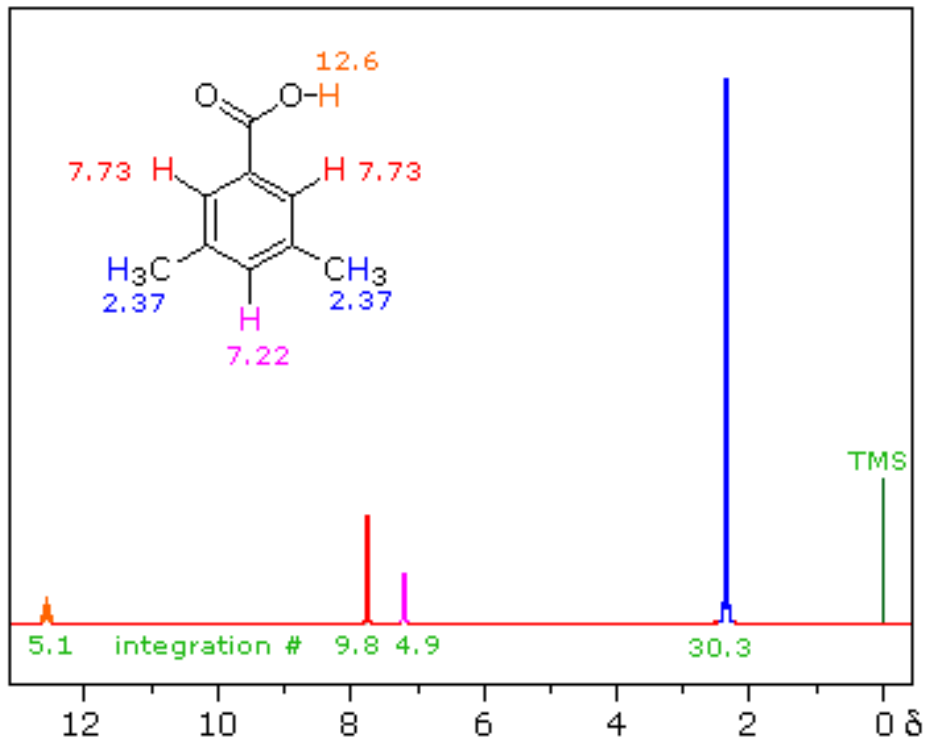
Yapıda eşdeğer olan protonlar aynı renklerle yapıda işaretlidir. Buna göre 3 eşdeğer olmayan proton seti mevcuttur ve buna bağlı olarak 3 farklı sinyal (pik) elde edilir. Benzen halkası pi etkisinden dolayı perdelememe olayı meydana getirir ve yüksek delta'da benzen halkasına ait protonlar rezonans yapar. Metilen ve metil grupları protonları da daha önce yorumlandığı gibi piklerin sırasıyla birbirlerinin komşu proton etkisi ile sırasıyla 4 ve 3'e ayrıldığı gözükmektedir.

Aşağıda verilen örnekleri de kendiniz yorumlamaya çalışınız:

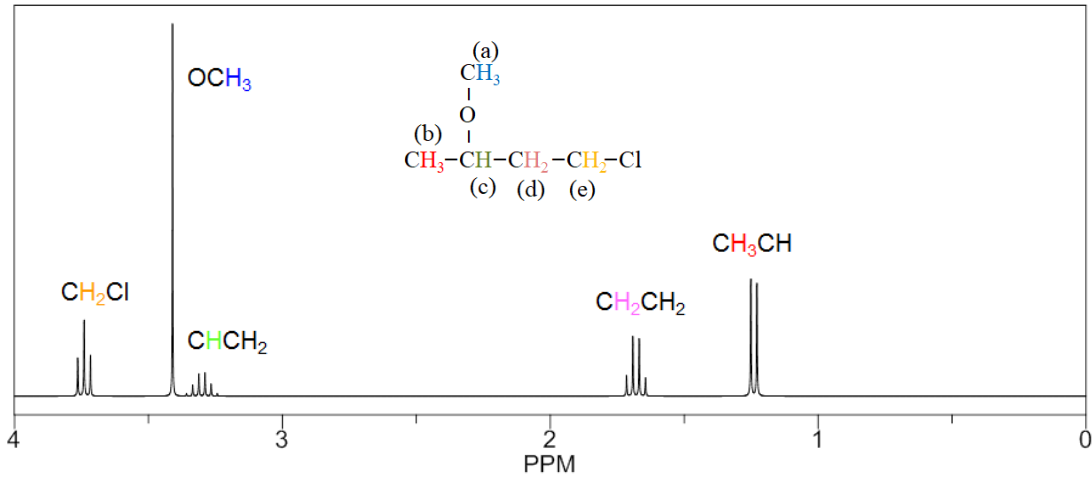
➤ Kloroasetik asit



➤ 3,5-dimetilbenzoik asit NMR spektrumu

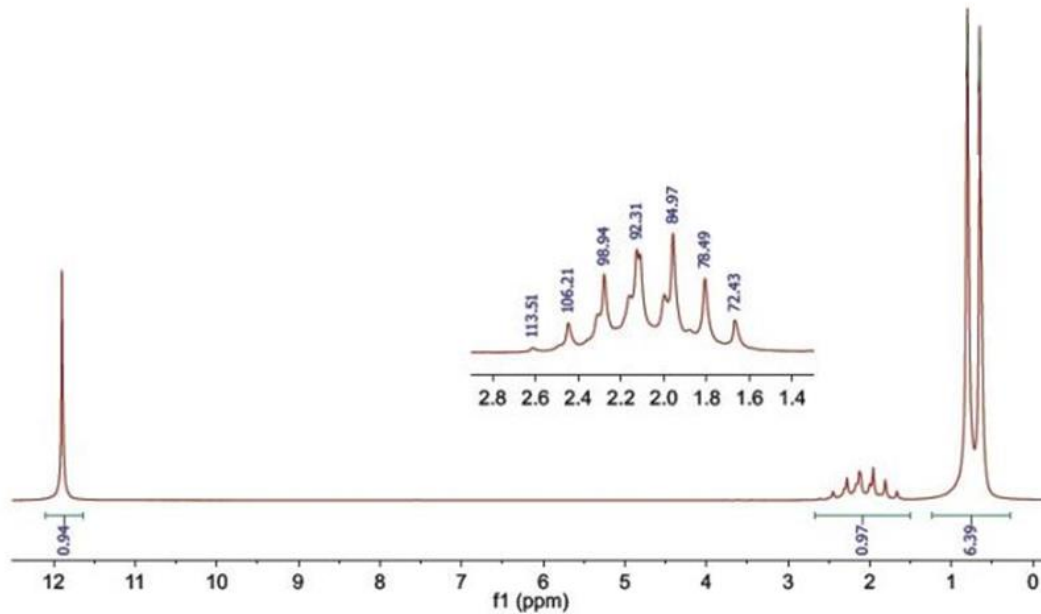


➤ 1-klor-4-metoksi bütan



<http://www.hyperconjugation.com/3720files/NMRexamples2016.pdf>

Örnek: Aşağıda H-NMR spektrumu verilen ve kapalı formülü C₄H₈O₂ olan organik molekülün açık formülünü tahmin etmeye çalışalım.



[Alıntı: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12314>]

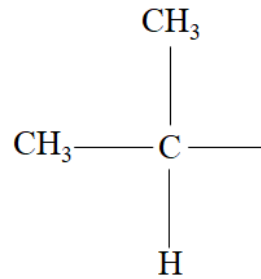
Öncelikle IR spektrumunda da yaptığımız gibi doymamışlık derecesini hesaplayalım:

DBE=1+ ((2(4)-8)/2)=1 bu bize yapıda bir çift bağ olduğunu gösteriyor.

3 pik var bunun anlamı 3 eşdeğer olmayan proton seti yapıda mevcut.

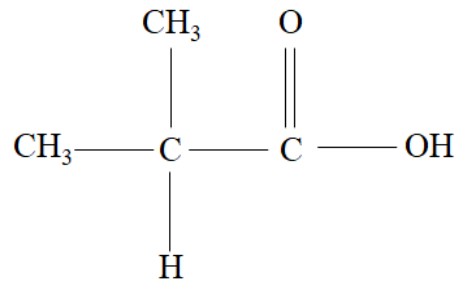
Spektrumun altında piklerin alanları verilmiş.

Buna göre 12 ppm'de yer alan pikin alanı ile 2 ppm'de yer alan pikin alanı aynı bu demektir ki bu pikler aynı sayıda proton içeriyor. 1 ppm'de pik veren proton seti ise bu piklerin yaklaşık 6 katı kadar. Yani bu durumda 12 ppm ve 2 ppm'deki proton pikleri birer hidrojen, 1 ppm'deki pik ise 6 adet eşdeğer proton yani hidrojen içermektedir. Ayrıca, 2 ppm'deki proton komşu proton seti tarafından 7 dar pike yarılmıştır. Demekki bu iki proton seti birbirine çok yakın bu yapı muhtemel:



Diğer proton ise (12 ppm'de yer alan) bu protonlardan çok daha uzakta olması sebebiyle tek bir pik vermiş ayrıca 12 ppm'de hem çift bağ hem de elektronegatif oksijen dolayısı ile karboksilik asitin bu bölgede pik verdiğini hatırlayın. Hemde bu yapı çift bağın yerini de bize göstermiş oluyor.

Bu durumda açık yapı: 2-metilpropiyonik asit



KAYNAKLAR

- Gündüz, T. Enstrümental Analiz, Gazi Kitabevi, 2005
- Prof. Dr. Hilmi NAMLI, Spektroskopi Ders Notları, Balıkesir Üniversitesi
(<http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/>)
- <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/nmr/nmr1.htm>
- https://www.chem.ucla.edu/~harding/notes/notes_14C_nmr02.pdf
- <http://www.interlab.com.tr/tr-tr/kromatografi-spektroskopi/nmrtupleri>
- Doç. Dr. Gökçe MEREY GÜNDÖĞDU, Ders notları, Hitit Üniversitesi
http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/gokcemerey_13.10.2015_7A4L.pdf
- https://www.nyu.edu/classes/tuckerman/adv.chem/lectures/lecture_17/node5.html
- http://www.chem.ucla.edu/~harding/ec_tutorials/tutorial27.pdf