

NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ İLE ORGANİK BİLEŞİKLERDE YAPI TAYİNİ

A. KURAMSAL BİLGİ

NMR absorpsiyon spektroskopisi, çekirdeklerin manyetik alanda, 4-900 MHz (75 m -0,33 m) radyo frekans aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyonun ölçümüne dayanır. Kısaca NMR spektroskopisi, manyetik alanda çekirdek spininin radyo dalgalarını absorplamasına dayanır. NMR spektroskopisi organik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır. Spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan

^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F gibi çekirdekler manyetik alanda absorpsiyon yapabilirler ve bu çekirdeklere ait NMR spektroskopisi söz konusudur.

Bu deney kapsamında en yaygın kullanılan NMR spektroskopisi olan ^1H -NMR ı incelenecektir.

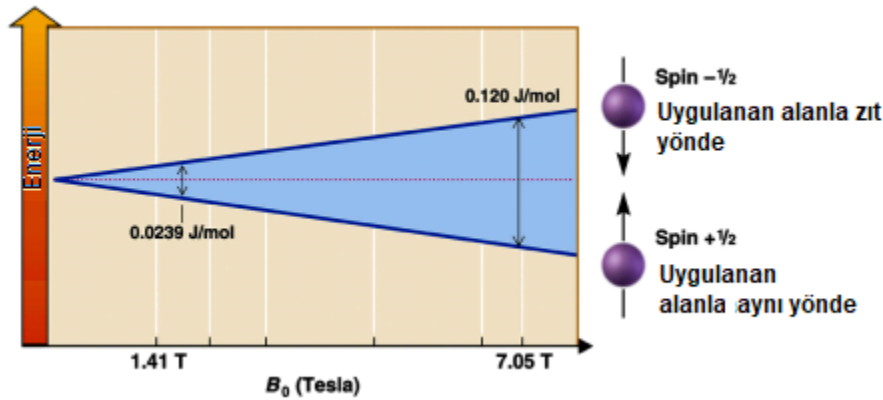
Çizelge 1. Spini olan bazı taneciklerin bazı özellikleri

Çekirdek	I	μ	Doğal bolluk. %	1,4092 T manyetik alanda Lannor ve rezonans frekansı (MHz)
^1H	1/2	2.79	99.980	60 000
^2H	1	0.86	0.0156	9211
^{10}B	3	1.80	18.83	6448
^{11}B	3/2	2.69	81.17	19248
^{13}C	1/2	0.70	1.108	15086
^{14}N	1	0.40	99.64	4334
^{15}N	1/2	-0.28	0.36	6079
^{19}F	1/2	2.63	100.0	56444
^{31}P	1/2	1.13	100.0	24286
^{35}Cl	3/2	0.82	75.4	5879
^{37}Cl	3/2	0.68	24.6	4893
e^-	1/2	-1836		9000000

Çekirdek spinine sahip taneciklerin bazı özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir. Çizelgede I, çekirdek spini, μ ise manyetik momenttir.

Bu çizelgedeki her bir çekirdeğin NMR’de çekirdek spininin enerjisinin kaç yarılaçağı $2I+1$ ile bulunur. Örneğin $I = 1$ ise enerji seviyesi 3’e yarılr (örn. Azot). Doğal bollukların büyüklüğü o çekirdeğe ait NMR’nin duyarlılığının daha iyi olduğunu gösterir. Örneğin, ^{13}C ’ün doğal bolluğunun az olmasından dolayı ^{13}C - NMR’nin duyarlılığı çok düşüktür bu nedenle spektrumun alınması daha uzun sürede olur (5-6 saat).

Şekil 1’de spin kuantum sayısı $I = \frac{1}{2}$ olan hidrojen çekirdeğinin manyetik alanda $(2I+1) = 2$ enerji düzeyine yarıldığı ve manyetik alan şiddeti arttıkça yarılmının arttığı gözlenmektedir.



Şekil 1. $I = 1/2$ olan H çekirdeğinin enerji yarılmaları

NMR spektroskopisi yönteminde manyetik alanda temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine çıkarılabilmesi için absorplaması gereken enerji hesaplanabilir.

$$\Delta E = \frac{\mu\beta(m_I A - m_I B)}{I}$$

Burada m_{IB} , m_{IA} , sırasıyla yüksek ve düşük enerjili düzeyin manyetik kuantum sayılarıdır, μ ; proton için 2,7927 nükleer magnetondur, β ; tek bir nükleer magneton değeridir ($5,0505 \times 10^{-31}$ J/G))

Örnek olarak; protonun 14092 Gauss'luk (1 T = 10000 Gauss) manyetik alanda temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine çıkarılabilmesi için absorplaması gereken enerjiyi ve frekansı hesaplayalım.

$$\Delta E = \frac{\mu\beta(mIA - mIB)}{I} = \frac{2,7927(5,0505 \times 10^{-31} \text{ J/G})(14092 \text{ G})(1/2 - (-1/2))}{1/2} = 3,98 \times 10^{-26} \text{ J } 10^7 \text{ s}^{-1} = 60,0 \text{ MHz}$$

Bu sonuca göre, manyetik alan şiddeti yaklaşık 14 kG olan proton NMR spektrofotometrelerinde kullanılması gereken radyo frekans kaynağının 60 MHz'lik ışıma yayması gerekir. Her bir çekirdeğin m_I , I ve μ değerleri farklı olduğundan, değişik çekirdeklerin rezonansa geldikleri frekanslar da farklıdır.

Kimyasal Kayma

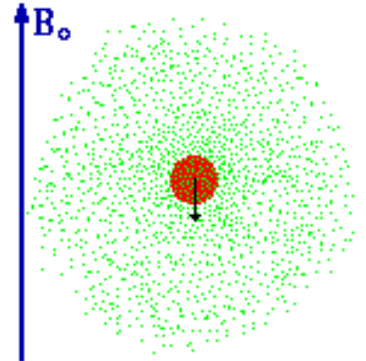
NMR spektrumu alınırken uygulanan radyo frekans sabit tutulur, manyetik alan taranır. Örneğin, 60 MHz'de alan şiddeti 14092 Gauss'a gelince H çekirdeği radyo dalga ışımasını absorplar. Normal olarak tüm hidrojen çekirdekleri aynı alan şiddetinde aynı radyo dalga ışımasını absorplar. Ancak atom yalın çekirdekten ibaret değildir. Çekirdek çevresindeki elektronlar da spin hareketi yapmalarından dolayı manyetik alan oluştururlar ve bu manyetik alan genellikle uygulanan dış manyetik alanla zıt yöndedir. Bazı konumlarda elektron yoğunluğunun oluşturduğu alan, dış manyetik alanla aynı yönde de olabilir (örneğin benzende). Bunun sonucu olarak çekirdeğin uyarılabilmesi için uygulanması gereken manyetik alan çıplak çekirdeğin uyarılması için gerekenden fazla olmalıdır. Elektronların oluşturduğu zıt manyetik alan nedeniyle elektronların perdeleme yaptığı varsayılır. Çıplak çekirdeğin hissettiği manyetik alan şiddeti H ise, uygulanması gereken manyetik alan şiddeti H_0 olmalıdır. H_0 ve H arasındaki ilişki şöyledir:

$$H = H_0 - \sigma H_0 = H_0(1 - \sigma)$$

Uygulanan H_0 manyetik alan şiddetinin σ kadar olan bir kesri, elektron perdelemesi nedeniyle çekirdek tarafından hissedilmemektedir. Hidrojen çekirdeği (proton) çevresinde ne kadar çok elektron varsa perdeleme o kadar fazladır ve protonu uyarmak için daha fazla manyetik alan şiddeti gerekir. Örneğin, oksijen atomu karbon atomuna göre daha fazla elektronegatif olduğu için C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeği, O-H bağındaki hidrojen atomu çekirdeğine göre daha fazla elektron yoğunluğunun etkisinde kalır. Bu nedenle σ_{C-H} değeri, σ_{O-H} değerinden daha büyük olur. C-H protonunun, belli bir frekanstaki radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi için O-H protonuna göre daha fazla bir manyetik alan şiddeti uygulanmalıdır. Böylece, manyetik alan taraması sırasında CH_3OH gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri oluştururlar. Farklı elektron yoğunluğuna sahip çekirdeğin farklı manyetik alanda rezonansa gelmesine yani, farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa gelmesine kimyasal kayma adı verilir. Kimyasal çevresi farklı grupların kimyasal kaymalarını karşılaştırmak için bir referans madde kullanılır. Uygulamada yaygın olarak kullanılan referans madde proton çevresinde en fazla elektron yoğunluğunun olduğu tetrametil silandır [TMS: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$]. TMS en yüksek manyetik alanda rezonansa gelir ve kimyasal kayması 0 kabul edilir. Moleküldeki 12 proton da eşdeğer olup tep pik verir. Diğer gruplardaki protonun kimyasal kayması TMS'ye göre bağıl olarak aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

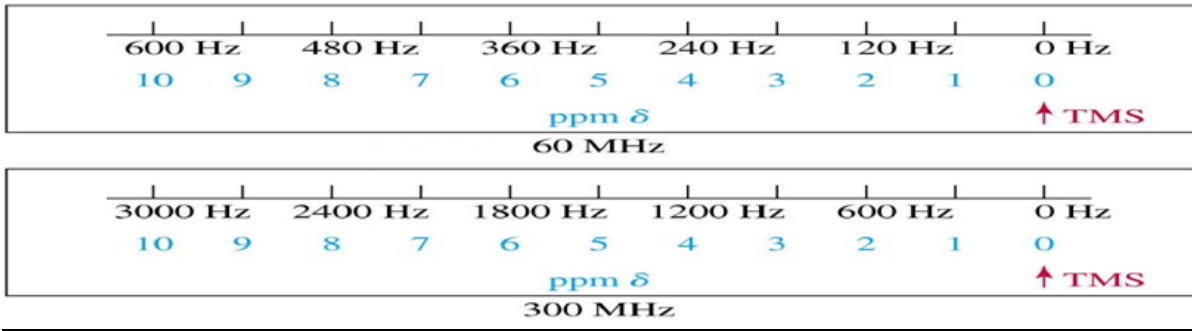
$$\text{Kimyasal Kayma}(\delta) = \frac{\text{Sinyalin frekansı(Hz)} - \text{TMS'nin frekansı(Hz)}}{\text{Spektrometrenin radyo dalgası frekansı(Hz)}} \times 10^6$$

Normal olarak kimyasal kayma birimsizdir. Ancak bağıntıda frekans oranı 10^6 ile çarpıldığından kimyasal kayma milyonda kısım anlamında ppm olarak ifade edilir. NMR spektrumları alınırken alan taraması yapılır, ancak alan sabit tutulup frekans taraması yapılsaydı Şekil 3'teki gibi kimyasal kayma değerlerinde pikler elde edilebilirdi. 60 MHz'lik bir NMR cihazında 240 Hz frekansında görülen pikin kimyasal kayma değeri (240/60) 4 ppm'dir. 300 MHz'lik bir NMR cihazında 1200 Hz frekansındaki pikin kimyasal kayma değeri ise (1200/300) yine 4 ppm olur. Buradan kimyasal



Şekil 2. Elektronların hareketinden dolayı oluşan manyetik alan uygulanan manyetik alana zıt yönlüdür

kaymanın cihazdan cihaza değişmeyeceği sonucu çıkar. Cihaz kaç MHz'lik olursa olsun bir kimyasal çevre için kimyasal kayma aynıdır. Bu şekillerde enerji, frekans ve kimyasal kayma sağdan sola doğru artarken uygulanan dış manyetik alan soldan sağa artar. En yüksek alan TMS için gerekmektedir.

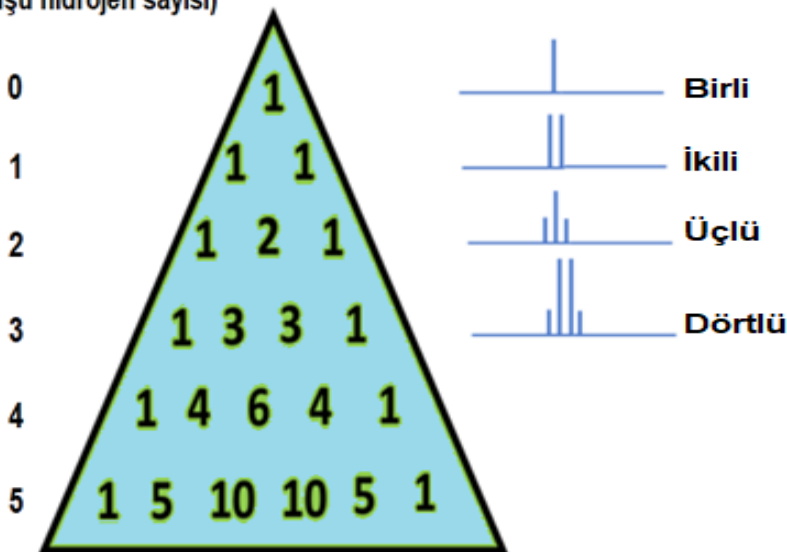


Şekil 3. NMR da elde edilen sinyallerde frekans-kimyasal kayma ilişkisi

Spin-spin Etkileşmesi

Çekirdeklerin spin enerji düzeyleri bu çekirdeklere komşu ve spini olan başka çekirdekler tarafından değişikliğe uğratılır. Manyetik ve kimyasal çevre yönünden eşdeğer çekirdekler birbirinin NMR piklerini etkilemez. Belirli bir çekirdeğin I spin kuantum sayısına sahip n tane komşusu varsa o çekirdeğin NMR piki $(2nI + 1)$ kadar yarıılır. Komşu çekirdeğin bu yarılmayı yapabilmesi için en fazla 3 bağ uzaklığında olmalıdır. Bu pik yarılmasına *spin-spin yarılması* denir. O-H bağındaki H çekirdeği hareketli olduğu için komşu çekirdeklerden etkilenmez, yani piki yarılmaya uğramaz. Yarıлма sayısı yarılmaya sebep olan çekirdek sayısına ve onun spin kuantum sayısına bağlıdır $(2nI+1)$. Burada n yarıлма yapan çekirdek sayısı, I çekirdeğin spin kuantum sayısıdır. Örneğin komşu bir H varsa, bu hidrojen komşusunun pikini $((2 \times 1 \times 1/2) + 1) = 2$ 'ye yayar. Komşuda 2 H varsa, $((2 \times 2 \times 1/2) + 1) = 3$ 'e yayar. Protonun spin kuantum sayısı $1/2$ olduğundan oluşturacağı yarıлма $(n+1)$ kadardır. Bir proton iki komşu eşdeğer protonlar arasında ise yarıлма sayısı toplam proton sayısının 1 fazlasıdır. Komşu protonlar eşdeğer değilse, her iki komşu protonların yarma sayılarının çarpımları kadar yarıılır, yani yarıлма sayısı $= (n_1+1)(n_2+1)$. Bir hidrojen çekirdeğinin komşu hidrojenlerden nasıl etkileneceği Şekil 4'te gösterilmiştir. Yarıılan piklerin yükseklikleri Şekil 3'teki paskal üçgeninden elde edilen rakamlara karşılık gelen oranlardadır. Örneğin, 4'lü bir pikte 4 pikin boyları 1:3:3:1 oranında iken 5'li bir pikin boyları 1:4:6:4:1 oranındadır.

n (komşu hidrojen sayısı)



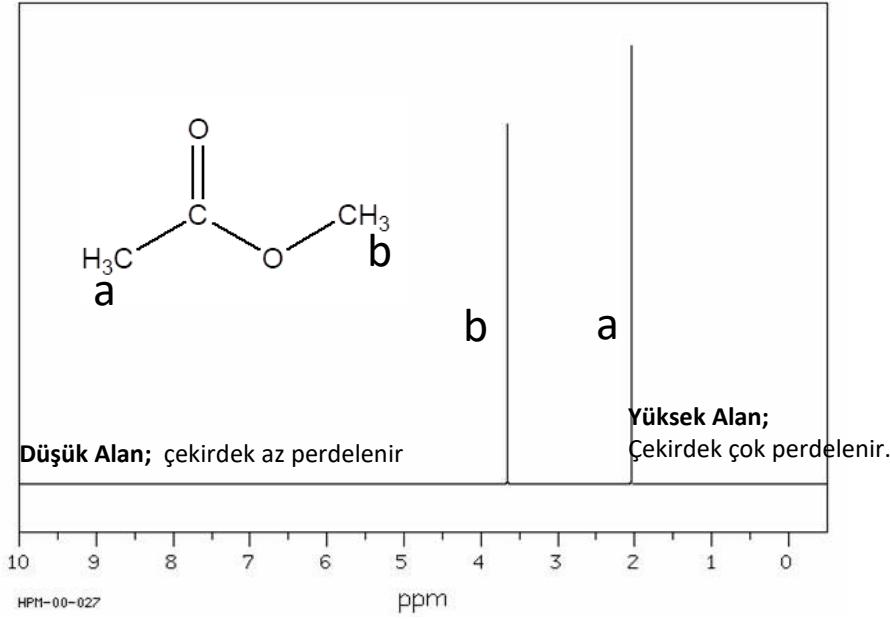
CH_2 'deki H, komşu H'ler eşdeğer ise komşu H sayısının toplamının bir fazlasına yarıılır. CH_3 , CH_2 ve CH_3 protonları sırasıyla 3'e, 7'ye ve 3'e yarıılır.



CH_2 'deki H, komşu H'ler eşdeğer değil ise komşu H'lerin yarmalarının çarpımı kadar yarıılır. Hidrojenler, soldan sağa sırasıyla 3'e, 8'ye ve 3'e yarıılır.

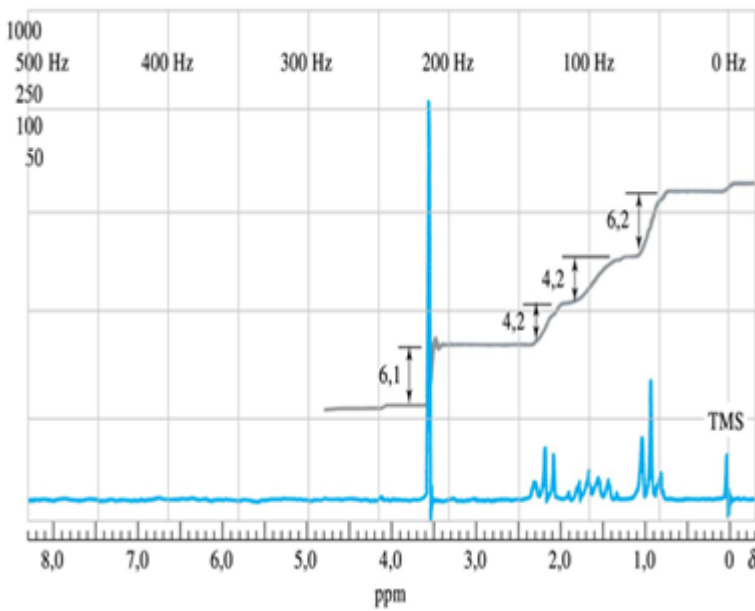
Şekil 4. Komşu H'lerin birbirini etkilemesini gösteren paskal üçgeni

Metil asetatın NMR spektrumu Şekil 5’de verilmiştir. Yapıda kimyasal çevresi 2 farklı hidrojen olduğu için 2 farklı pik elde edilmiştir. Elektronegatif atoma bağlı çekirdek perdelendiğinden b atomu düşük alanda yani daha yüksek kimyasal kayma değerinde gözlenir.



Şekil 5. Metil asetatın H NMR spektrumu

NMR spektrumunda pik yüksekliklerine bakarak H sayılarını anlamak genelde mümkün değildir. Ancak, piklerin altında kalan alanları gösteren integral değerleri hidrojen sayılarıyla doğru orantılıdır. Şekil 6’te integral değerlerinden H sayılarının hesaplanması yoluyla yapı tayini gösterilmiştir.



Şekil 6. C₅H₁₀O₂ bileşiğinin NMR spektrumu ve integral eğrisi

$$DD = \frac{2a-b+c-e+2}{2} = \frac{2 \times 5 - 10 + 2}{2} = 1 \quad \text{Doymamış bağ vardır.}$$

$$6,1/4,2=1,45$$

$$4,2/4,2=1$$

Hangi pikin hangi H’e ait olduğunu anlamak için ve hepsini en yakın tam sayıya dönüştürmek için 2 ile çarpalım.

1,45x2= 2,9 ≈ 3 kabul edilir. 3 H anlamına gelir

1x2= 2 H anlamına gelir.

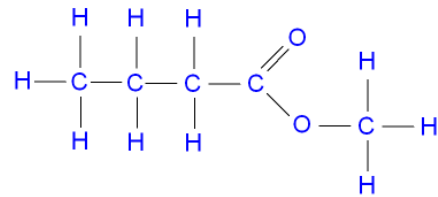
6,1 integral değerindeki pikler CH₃ hidrojeni

4,2 integral değerindeki pikler CH₂ Hidrojenini

gösterir. 3,5 ppm deki CH₃ oksijene bağlı olandır.

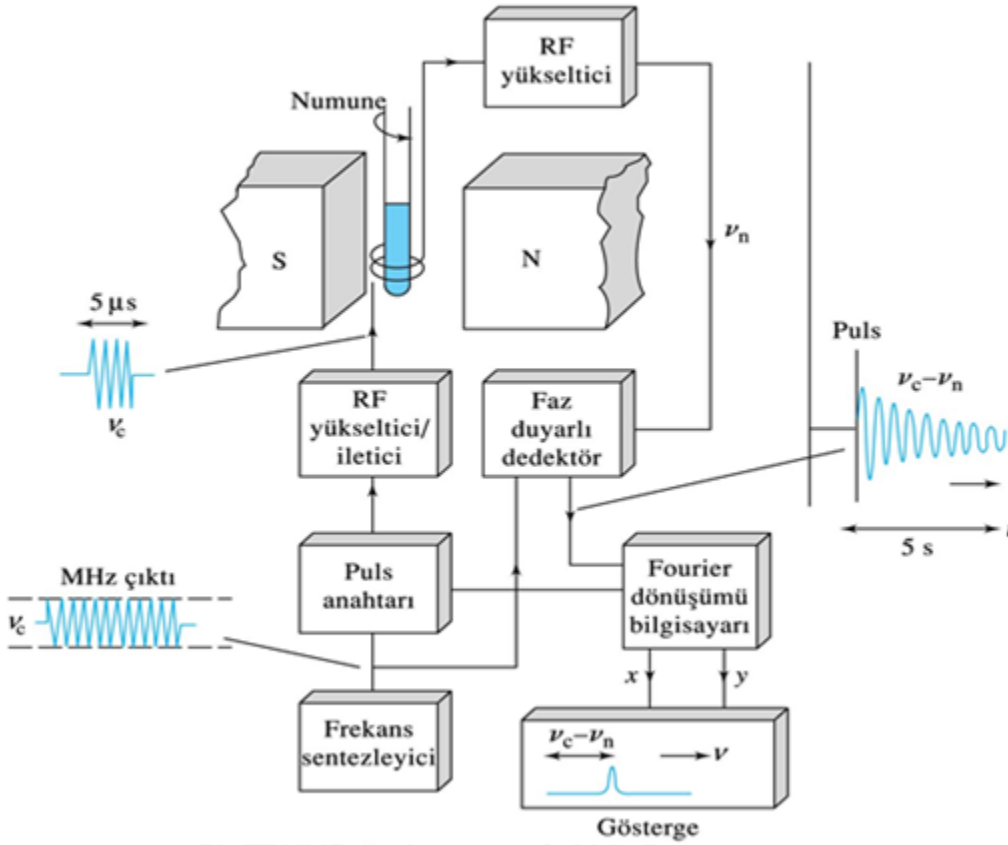
Çoklu yarılma ortadaki CH₂ ye aittir. 1 ppm deki pik diğer CH₃’e aittir.

Ayrıca, yapıda 1 doymamış bağ 2 de O bulunması, yapının



Metil bütanoat, olduğunu gösterir.

B. NMR Spektrometresi



Şekil 7. NMR spektrometresinin şematik görünümü

NMR spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 7’da verilmiştir. NMR spektrometresinde kullanılan mıknatıs elektromıknatıs veya sürekli mıknatıs olabilir. Elektromıknatısın manyetik alan değeri daha kolay değiştirilebildiğinden hem manyetik alan taraması hem de birkaç çekirdeğin aynı spektrometre ile incelenebilmesi mümkün olur. Ancak elektromıknatısın açığa çıkan ısı nedeniyle çok iyi soğutulması gerekir. Ayrıca elektromıknatısın kararlılığı kolayca sağlanamaz. 220 MHz ve daha büyük değerleri uygulayan aletlerde süper iletken mıknatıslar kullanılır ve bunların sıvı helyum sıcaklığında (4 K) çalıştırılması gerekir. Mıknatısın kutupları arasında 2-3 cm lik bir uzaklık bulunur.

Işık kaynağı olarak bir radyo frekans jeneratörü kullanılır. Radyo frekans ışını örneğe manyetik alan yönüne dik olacak biçimde uygulanır. Normal uygulamalarda radyo frekans jeneratörünün yaydığı frekansının sabit kalması sağlanır ve manyetik alan değeri uygun bir elektronik devre yardımı ile değiştirilir.

Çift rezonans yönteminin uygulandığı durumlarda ise manyetik alan değeri sabit tutulur ve ana radyo frekans kaynağının yaydığı ışının frekansı taranır. Bu sırada ikinci radyo frekans kaynağı ise seçilen belli bir çekirdeği ışınlamakta kullanılır. Spektrometrenin dedektörü olarak bir radyo frekans dedektörü kullanılır. Rezonans olduğu zaman dedektör bu olayı bir gerilim düşmesi olarak algılar. NMR spektrometrelerinde ayrıca piklerin altındaki alanları ölçebilmek için pik alanlarını integre edecek elektronik bir devre yerleştirilmiştir.

Pulslu Spektrometreler (FT-NMR)

NMR spektrumu 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. Bunun için geniş bir frekans aralığına sahip radyo frekans ışın demeti örneğe pulslar halinde uygulanır. Bu yöntem özellikle doğal bolluğu az olan çekirdeklerin NMR sinyallerini elde etmek için kullanılır. Bu tür çekirdekler içinde en önemlisi ^{13}C çekirdeğidir. 1-30 ms süren pulsların birkaç saniye aralıklarla birbiri peşine yüzlerce kez uygulanması ile spektrum yüzlerce kez kaydedilmiş olur.

Alette bulunan bir bilgisayar yardımıyla yüzlerce kez elde edilen bu bilgi kısa bir süre içinde birbirine eklenir ve ^{13}C çekirdeğinin doğal bolluğunun çok az olmasından kaynaklanan duyarlık düşüklüğü böylece giderilmiş olur. Puls şeklinde uygulanan uyardan sonra elde edilen spektrum bilgisi, zaman ölçeğindedir. Bu bilginin frekans ölçeğine dönüştürülmesi amacı ile spektrometrenin bünyesinde bulunan bir bilgisayar yardımı ile ters Fourier Transformasyonu işlemi gerçekleştirilir ve frekans ölçekli spektrum elde edilir. Bu yüzden pulslu NMR spektroskopisi yöntemine FT-NMR yöntemi adı da verilir.

C. DENEY ; MNR spektroskopisi ile yapı tayini

Cihaz ve Malzemeler

- Bruker Ultrashield 300 MHz NMR spektrometresi,
- Numune tüpü : H ve C analizleri için 5 mm çapında boraks NMR numune tüpü, B analizleri için kuartz 5 mm NMR numune tüpü,
- Referans madde: TMS, tetrametilsilan,
- Sıvı azot,
- Çözücü; dötörödimetilsülfoksit (DMSO- d_6), dötörökloroform (CDCl_3) ve ağır su (D_2O).

İŞLEM

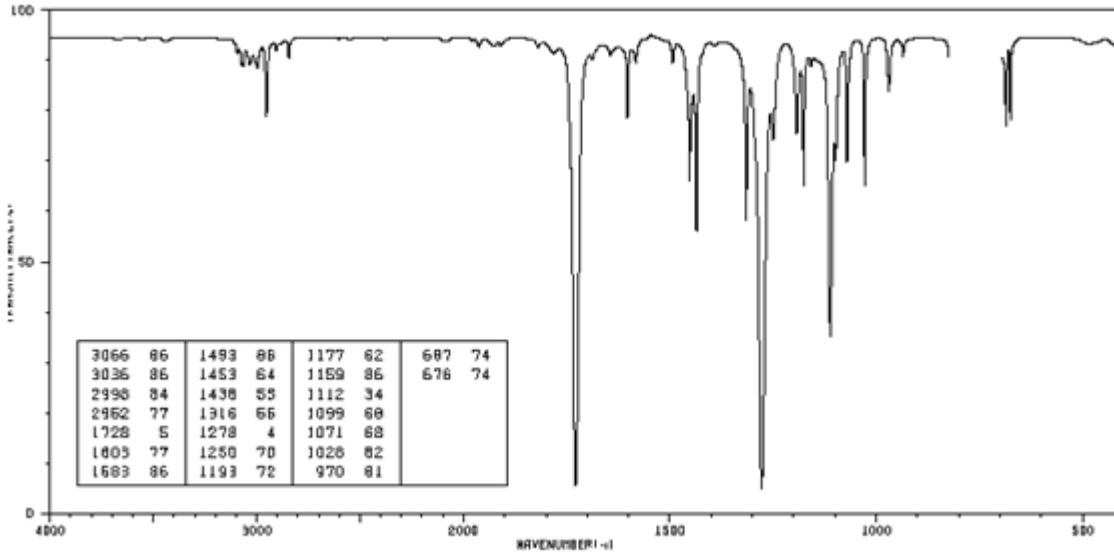
Analizi yapılmak istenen katı ya da sıvı haldeki maddeden yaklaşık 5-10 mg kadar bir deney tüpüne alınır. Üzerine 0,5-0,6 mL numuneyi çözebilen döteryumlu çözücünden eklenir ve numunenin tamamının çözünmesi sağlanır. Eğer çözünmeyen kısımlar var ise önce karıştırıcıda kuvvetlice karıştırılır. Hala çözünme yoksa biraz ısı verilerek yine karıştırılır. Isıtma işleminden sonra hâlâ çözünmeyen kısım var ise karışım, süzgeç kâğıdından geçirilerek şeffaf sıvı NMR tüpüne eklenir, tüpün ağzı kapatılır. Daha sonra analize başlamadan cihazın ön ayarlamaları yapılır. NMR tüpü, cihazın içerisine yerleştirilerek son ayarlar yapılır ve numunenin ^1H -NMR spektrumu elde edilir.



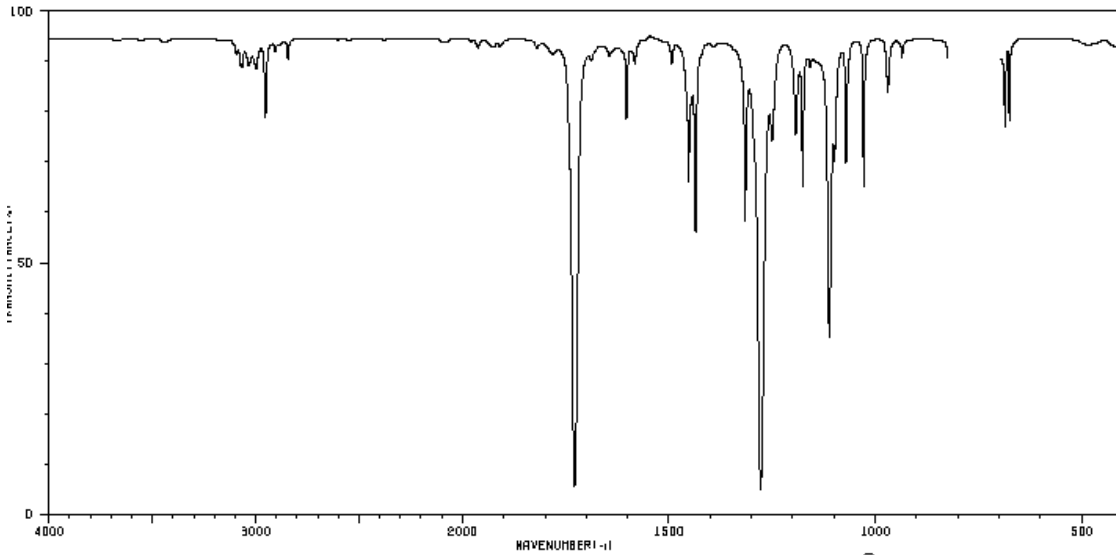
Bir maddenin NMR spektrumu alınırken cihazda bulunan süper iletkenin manyetik alanı ile atomları uyarmak için radyo dalgaları frekansı etkin olarak kullanılmaktadır. Spektrumlar alınırken ya manyetik alan sabit tutulup frekans taraması yapılır ya da frekans sabit tutulup manyetik alan taraması yapılır. Kullanılan cihazda manyetik alan sabit tutulup radyo dalgası frekansı taraması yapılmaktadır.

D. ÇÖZÜLMÜŞ ÖNEKLER

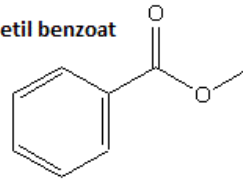
1) IR ve NMR spektrumu verilen kapalı formülü $C_8H_8O_2$ olan bileşiğin yapısının bulunması

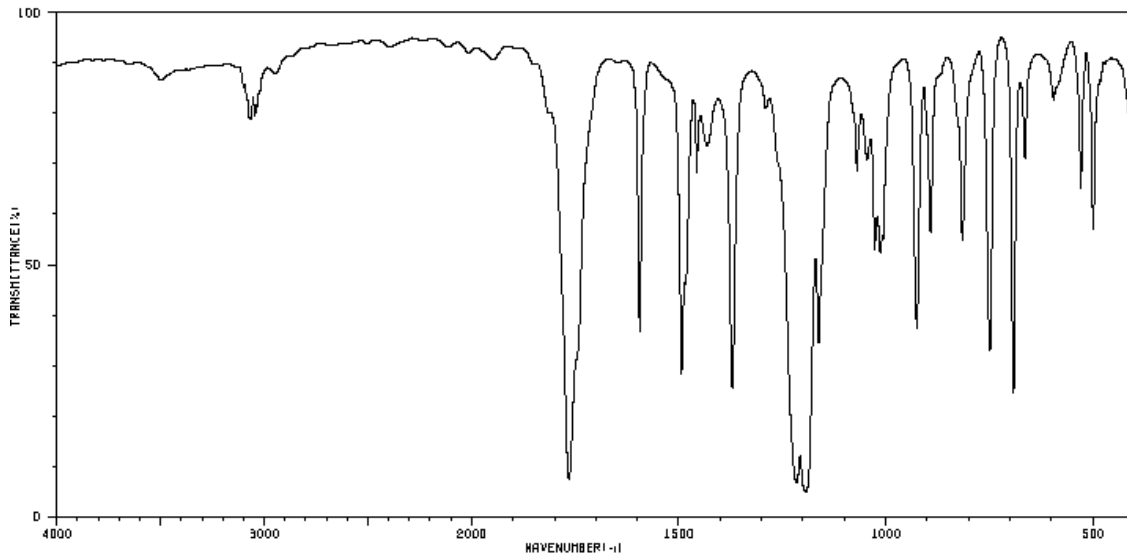


- $DD = \frac{2a-b+c-e+2}{2} = \frac{2 \times 8 - 8 + 2}{2} = 5$ bileşiğin doymamışlık derecesi 5 olur.
- 3000-2800 cm^{-1} daki pikler; alifatik C-H bağ gerilmesi,
- 1750-1700 cm^{-1} daki pik karbonil (C=O gerilmesi ester, aldehit ya da keton)
- 3100-3000 cm^{-1} deki pik aromatik C-H bağ gerilmesi,
- 1650-1450 cm^{-1} Aromatik C=C bağ gerilmesi olabileceğini gösterir.
- Kapalı formül ile bulunan gruplar eşleştirildiğinde gerçek yapının metil benzoat ya da fenil asetat olabileceği akla gelir.



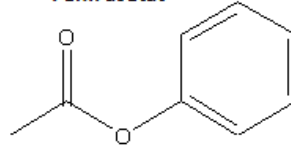
Metil benzoat



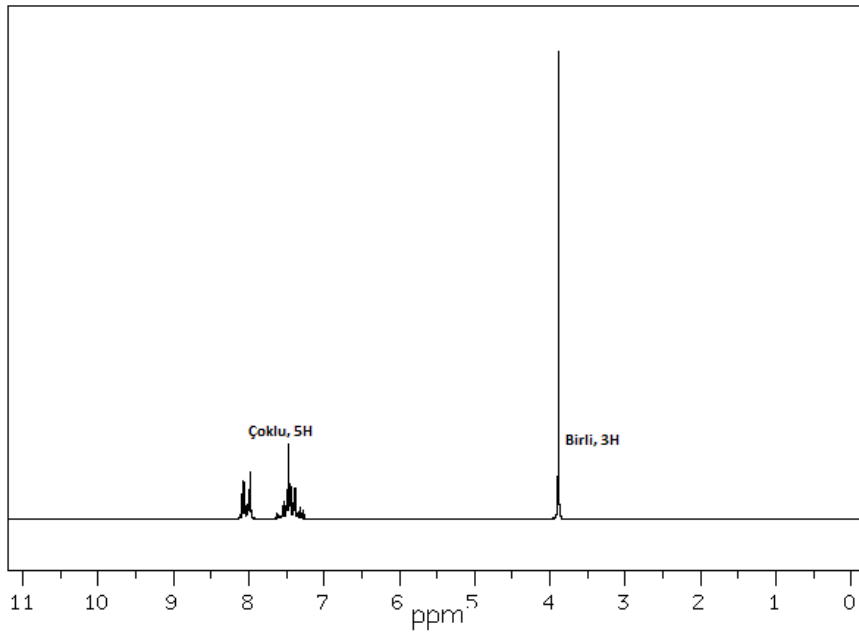


3497	84	1493	26	1194	4	926	36	630	62
3068	77	1484	44	1163	33	892	53	500	55
3044	77	1458	66	1070	86	815	52		
3034	79	1433	70	1046	88	749	31		
2943	84	1371	24	1027	50	692	23		
1765	7	1291	77	1014	50	664	68		
1594	36	1216	6	1007	62	696	79		

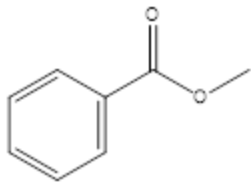
Fenil asetat



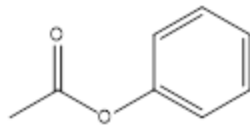
IR spektrumlarından elde edilen veriler değerlendirilerek ve NMR spektrumunu incelenerek kapalı formülü $C_8H_8O_2$ olan molekülün yapısını aşağıdaki şekilde belirlenebilir.



1H NMR spektroskopisi ile molekülün fenil asetat mı yoksa metil benzoat mı olduğu net bir şekilde belirlenebilir.



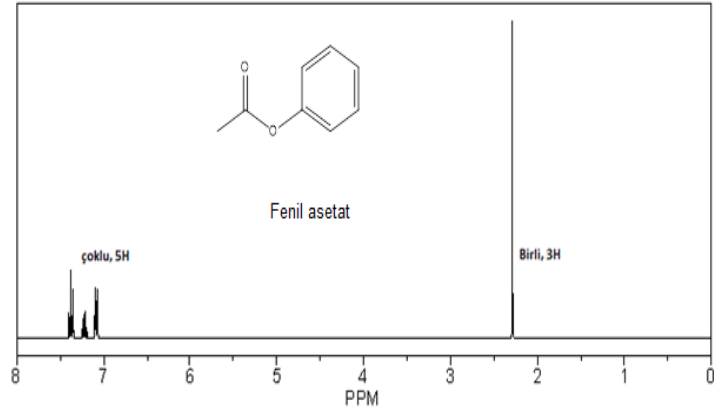
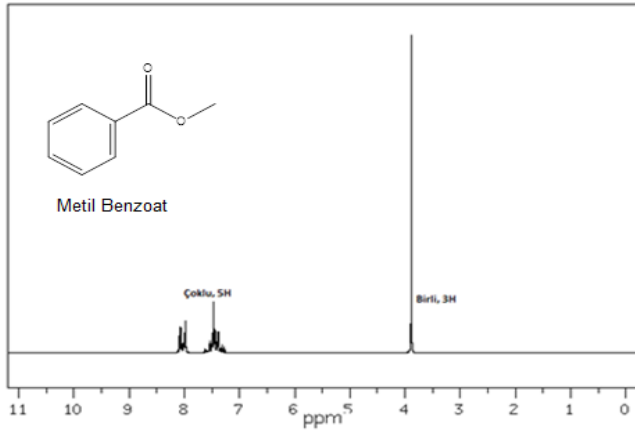
Metil Benzoat



Fenil asetat

Her iki molekülde aynı sayıda aynı gruplar bulunmaktadır. O nedenle çıkacak pik sayısı aynı olacaktır.

Fenil asetatta metil grubu, karbonil ($\text{CH}_3\text{-C=O}$) karbonuna bağlı iken metil benzoatta metil grubu ($\text{CH}_3\text{-O-}$), oksijene bağlıdır. Oksijen atomunun (-O-) elektronegatifliği karbonil (C=O) karbonunun (s karakter arttıkça elektronegatiflik artar) elektronegatifliğinden daha fazladır. Elektronegatiflik farklılığından dolayı oksijen atomu daha çok elektron



çekecek ve metil grubunun ($\text{CH}_3\text{-O}$) hidrojenlerinin

üzerindeki elektron yoğunluğunu daha çok azaltacaktır. Bu sayede metil benzoatın metil protonları (3,8 ppm'de), fenil asetatın metil protonlarına (2,3 ppm'de) göre daha çok kimyasal kaymaya (daha düşük alana) sahip olacaktır.

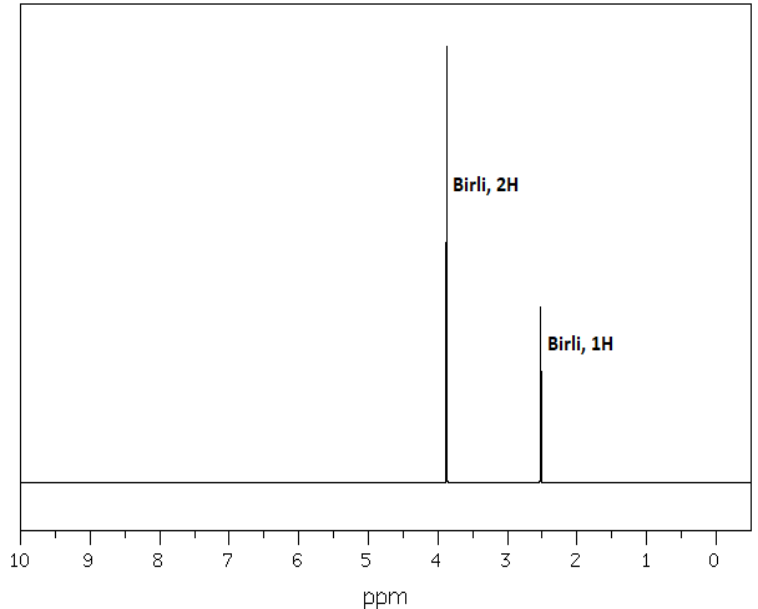
Her iki molekülde de metil grupları hidrojen içermeyen atomlara bağlıdır. Bundan dolayı metil gruplarının hidrojenlerinin piklerinin birli olarak (yarılmadan) çıkması beklenmektedir.

Ayrıca iki molekülde 1'er adet olacak şekilde metil ve fenil grupları bulunmaktadır. Bu nedenle integrasyon yardımı ile ayırım yapmak mümkün değildir.

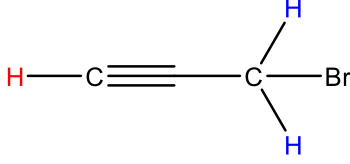
İki spektrum incelendiğinde yapının **metil benzoat** olduğuna karar verilir.

2) Kapalı formülü $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ olan molekülün yapısının ^1H NMR spektrumundan bulunması.

- $DD = \frac{2a-b+c-e+2}{2} = \frac{2 \times 3 - 3 - 1 + 2}{2} = 2$
- Doymamışlık derecesi 2 dir. 4'ten küçük çıktığı için aromatik olması beklenmez ve 6-8 ppm aralığına bakıldığında herhangi bir pikin olmaması bu düşünceyi desteklemektedir.
- Spektrumda 2 pik olduğundan yapıda iki farklı kimyasal çevreye sahip proton olmalıdır.
- İntegral değerlerinden ve kapalı formülden yararlanarak yapıda CH_2 ve CH hidrojenleri olduğu anlaşılır.
- Kimyasal kaymalarının tahmin edilebilmesi için hidrojenlerin bağlı olduğu gruplar incelenmelidir. Alkin protonu ($\equiv\text{CH}$), alkin karbonuna bağlıdır ve o karbon sp melezleşmesi yapmıştır. s karakter arttıkça elektronegatiflikte artmaktadır. CH_2 protonları, sp^3 melezleşmesi yapmış karbona bağlıdır ve sp karbonu kadar elektronegatifliği fazla değildir. Fakat aynı zamanda elektronegatif atom olan broma ve sp melezleşmesi yapmış alkin karbonuna bağlı olduğu gözden kaçmamalıdır. Bu etkiler göz önünde bulundurulduğunda CH_2 protonlarının üzerindeki elektronlar, CH protonları üzerindeki elektronlardan daha azdır. Bu etkilere bağlı olarak CH_2 protonlarının kimyasal kaymasının (4 ppm civarı) CH protonlarının kimyasal kaymasından (2,5 ppm civarı) daha yüksek olması beklenmektedir.
- CH_2 ve CH protonların komşu karbonlarında (alkin karbonları $\text{C}\equiv\text{C}$) herhangi bir proton bulunmamaktadır. Bu nedenle CH_2 ve CH protonların yarılmaması beklenmemektedir (birli çıkması beklenmektedir).

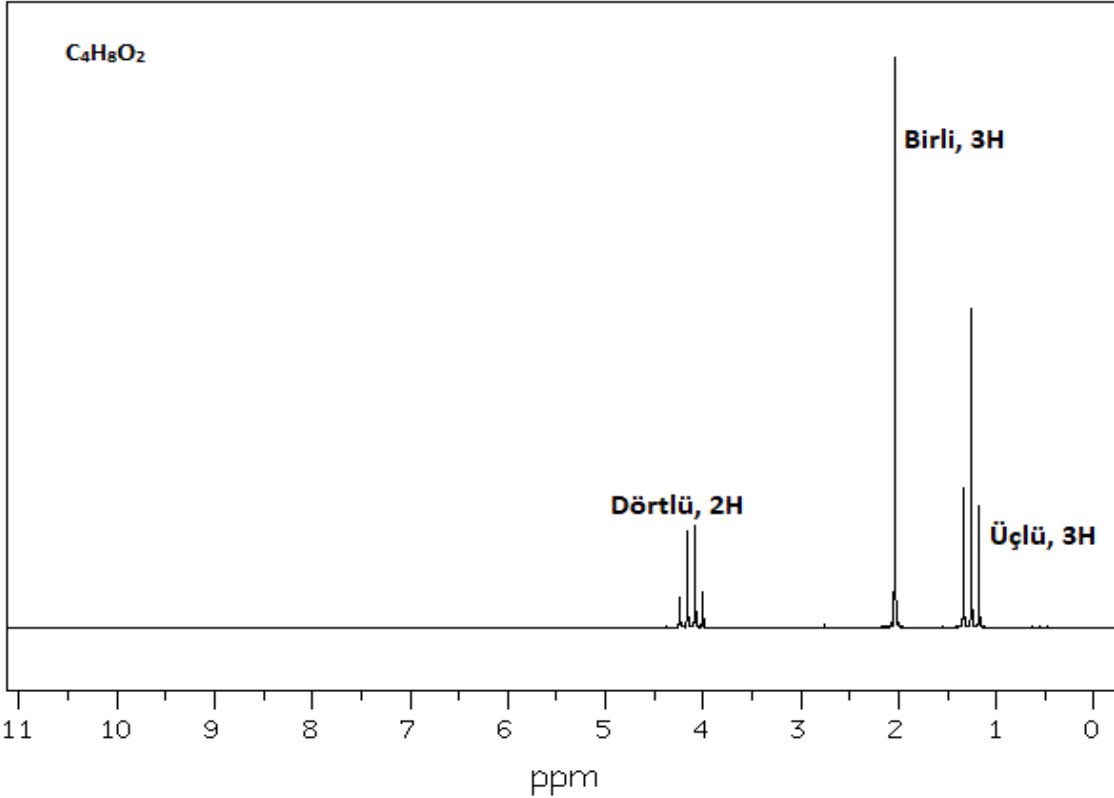


- Piklerin altında kalan alanlar spektrumda verilmiştir. CH₂ grubu 2 adet hidrojen içerdiğinden CH protonlarının integrasyonundan fazla olması beklenmektedir.



Bu bilgiler ışığında yapının 3-Bromoprop-1-in olduğu anlaşılmıştır.

3. NMR spektrumu aşağıda verilen ve kapalı formülü C₄H₈O₂ olan bileşiğin açık formülünün bulunması

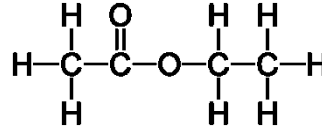


C₄H₈O₂ kapalı formülü olan bir molekülün NMR spektrumu incelenmeden önce doymamışlık derecesi hesaplanırsa

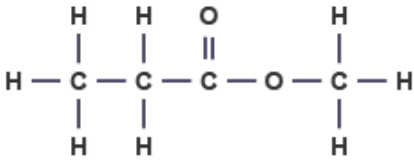
- $DD = \frac{2 \cdot 4 - 8 + 2}{2} = 1$ bulunur.
- Doymamışlık derecesi 4'ten küçük çıkmış ve 1 bulunmuştur. Yapıda aromatiklik olması beklenmez, ancak 1 adet pi bağı olması beklenmelidir. Fakat yapıda her ikisinin (1 adet halka ve 1 adet pi bağı) aynı anda bulunması mümkün değildir.
- Spektrum incelendiğinde 3 farklı hidrojen bulunduğu görülmektedir. Özdeş olmayan **en az** 3 adet hidrojen grubu olabileceği anlaşılmaktadır.
- Kimyasal kayma değerleri incelendiğinde 4 ppm'de çıkan pik, diğerlerine oranla daha çok kaymıştır. Bu durumda 4 ppm'deki protonların üzerinde daha az elektron bulutu içerdiği düşünülebilir. Yapılan bu çıkarımdan sonra 4 ppm'de çıkan hidrojenler daha elektronegatif bir atom/gruba bağlı olabileceği söylenebilir.
- Yarılmaları (spin-spin eşleşmeleri) göz önüne alarak hangi hidrojen grubuna hangi hidrojen grubunun bağlı olduğunun analiz edilmesi gerekmektedir. 4 ppm'de çıkan pik dörde yarıldığı için yanında CH₃'ün bağlı olduğu söylenebilir. 2 ppm'de çıkan pik, birli olduğuna göre yanındaki karbonda herhangi bir proton bulunmamaktadır. 1 ppm civarında çıkan pik, üçe yarıldığı için yanında CH₂'nin bağlı olduğu düşünülebilir.
- 4 ppm'deki pikin integrasyonu 2 olarak verilmiş. O zaman analizi yapılan pik CH₂'ye aittir ve yarılmalardan da ona CH₃'ün bağlı olduğu bulunur (-CH₂-CH₃). 2 ppm'de çıkan pikin integrasyonu 3 olarak verilmiş. O zaman analizi yapılan pik CH₃'e aittir. Yarılmadığı için komşu karbonda/atomda hidrojen bulunmamaktadır. 1 ppm civarında çıkan

pikin integrasyonu 3 olarak verilmiş. O zaman analizi yapılan pik CH_3 'e aittir. Spin-spin eşleşmesinden üçe yarıldığına göre komşu grup $-\text{CH}_2$ olabileceği bulunur ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

- CH_2 , 4 ppm'e kadar kaydığına göre oksijen atomuna bağlı olabileceği düşünülebilir ($-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$). Böylece yapıda olabilecek olası gruplar $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_3$ 'tür. Bulunan bu gruplarda 1 adet pi bağı/halka bulunmamaktadır. Kapalı formüle göre geriye karbon ve oksijen atomu kalmaktadır. Bu da yapıda D.D.'ni göz önüne alındığında karbonil grubu ($\text{C}=\text{O}$) olabileceğini düşünülür.



- Bulunan gruplar birleştirildiğinde yapı etil asetat



ya da metil propanoat

- olabilir. Bunu ayırmak için oksijene bağlı grupların kimyasal kayması kontrol edilir, CH_2 daha düşük alanda görüldüğünden oksijene bağlı olduğu anlaşılır. Oksijene bağlı CH_2 etil asetatta bulunmaktadır.

Böylece yapının **etil asetat olduğuna** karar verilir.

E. ÇALIŞMA SORULARI

1. NMR spektroskopisi hangi amaçlar için kullanılır?
2. NMR spektroskopisi ile her çekirdek için NMR spektrumu alınabilir mi? Neden?
3. İzopropil alkolün tahmini ^1H NMR spektrumu çiziniz.
4. İçinde kimyasal madde bulunan etiketi kaybolmuş iki şişe bulunmaktadır. Bu şişelerin birinde 3 pentin-1-ol ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), diğerinde ise 4 pentin-1-ol ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$) olduğu bilinmektedir. ^1H NMR spektroskopisi ile hangi şişede hangi maddenin olduğunu nasıl anlarsınız? Açıklayınız

F. KAYNAKLAR

- [1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8. Edition, 2004. Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz. Analitik Kimya Temel İlkeler. 8. Baskı. 2011, Ankara.
- [2] D.C. Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, Çeviri Editörü: A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık. 2015, Ankara.
- [3] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch Enstrümental Analiz, 2007, 6. Edition, Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz, Bilim Yayıncılık, 2013, Ankara.