

2.4 NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ

2.4.1 NMR Spektroskopisinin Kısa Tarihçesi

İlk Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) sinyali, 1945 yılında birbirinden bağımsız olarak çalışan iki ayrı fizikçi grubu tarafından gözlenmiştir. Bu buluşları nedeniyle Bloch ve Purcell isimli fizikçilere 1952 yılında Fizik dalında Nobel ödülü verilmiştir. Aynı yıl NMR spektroskopisi organik kimyada moleküllerin yapı tayininde uygulanmaya başlanmıştır. 1953 yılında ayırım gücü düşük olan ilk NMR cihazları satışa sunulmuştur. 1970'den sonra süper iletken mıknatısların üretilmesiyle birlikte ayırım gücü ve hassasiyeti yüksek cihazlar üretilmeye başlanmıştır. Yüksek çözünürlükteki NMR spektroskopisinin geliştirilmesi için yaptığı çalışmaları nedeniyle, Ernst isimli İsviçreli bilimadamına 1991 yılında kimya dalında Nobel ödülü verilmiştir. Biyolojik makromoleküllerin NMR spektroskopisi ile incelenmesine yönelik geliştirdiği yöntem nedeniyle Wüthrich isimli İsviçreli biyofizikçi 2002 yılında kimya dalında Nobel ödülüne layık görülmüştür. NMR görüntüleme alanındaki çalışmaları nedeniyle Lauterbur ve Mansfield isimli iki araştırmacı 2003 yılında tıp Nobel ödülü ile ödüllendirilmiştir.

NMR Spektroskopisi kimya, fizik, biyokimya, eczacılık ve tıp alanında moleküllerin yapı tayininde ve bazı özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır.

2.4.2 NMR Spektroskopisi

NMR Spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alan içerisine yerleştirilen bir molekülde bulunan bazı atom çekirdeklerinin radyo frekansı alanındaki elektromanyetik ışınları absorblaması üzerine kurulmuş bir yapı aydınlatma yöntemidir. NMR Spektroskopisinde absorpsiyon bantları "pik", absorpsiyon sonucu oluşan piklere karşı frekansların işaretlenmesi ile elde edilen grafik "NMR spektrumu" olarak adlandırılır.

NMR Spektroskopisi, kimya alanında moleküllerin yapı tayininde kullanılan önemli bir tekniktir. Bu yöntemle, bir molekülde hidrojen içeren grupların sayıları yanında, bu gruba komşu olan gruplar da tespit edilebilmektedir. Diğer spektroskopik yöntemlerle elde edilen bulgular ile birlikte değerlendirilirse, aydınlatılması istenen yapıya daha kolay ulaşılabilir.

NMR Spektroskopisi, diğer spektroskopik yöntemlerden farklıdır. UV ve IR Spektroskopilerinde organik molekülün fonksiyonel grupları, elementel analizde moleküldeki C, H, O, N, S atomlarının yüzdeleri belirlenir. NMR Spektroskopisi, atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağlı olarak, molekülün iskeleti hakkında bilgi verir. Diğer spektroskopik yöntemler elektronlarla, NMR Spektroskopisi çekirdekle ilgilidir. NMR için, kuvvetli bir manyetik alan ve elektromanyetik spektrumun çok uzun dalga boylu ışınları olan radyo dalgaları gerekmektedir. NMR Spektroskopisi molekülü parçalamaya yönelik bir yöntem olmadığı için, analiz örnekleri UV ve IR spektroskopilerinde olduğu gibi tekrar kullanılabilir.

2.4.2.1 Çekirdeğin Manyetik Özellikleri ve NMR Spektroskopisinin Esası

NMR Spektroskopisi, bazı atom çekirdeklerinin kendi eksenleri etrafında dönen küçük bir mıknatıs gibi hareket etmeleri esasına dayanır.

Atom çekirdeği pozitif (+) yüklüdür. Çekirdek kendi eksenini etrafında dönmekte, (+) yük de bu eksen etrafında bulunan dairesel yörüngelerde hareket etmektedir. Bu harekete **spin hareketi** denir. Çekirdeğin kendi eksenini etrafında dönmesinden kaynaklanan açısız momentumu vardır. Spin hareketi sonucunda eksen boyunca manyetik bir **dipol** ve bir **manyetik alan** meydana gelir. Oluşan dipolün büyüklüğü **nükleer manyetik moment (μ)**, yükün açısız momenti ise **spin kuantum sayısı (I)** olarak belirtilir. Bir elementin NMR ile incelenebilmesi için, manyetik momenti sıfırdan farklı ($\mu \neq 0$) ve spin kuantum sayısı sıfırdan büyük ($I > 0$) olmalıdır.

Atom çekirdeğinin spin kuantum sayısı (I), çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre değişmektedir. Spin sayısı çekirdekteki nötron

ve protonlara bağı olarak 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2 olabilir. $I=0$ ise spin yoktur. Bir çekirdekte proton ve nötronların kendi spinleri vardır ve çekirdeğin spin sayısı (I) bu spinlerin toplamıdır. Bir elementin izotopları farklı spin kuantum sayısına sahiptir.

Proton sayısı (p) ve nötron sayısı (n) ile spin kuantum sayısı (I) arasında bazı kurallar vardır.

1. Atomdaki nötron ve proton sayısı toplamı (kütle numarası) = $p + n =$ çift sayı ise;

a. atom numarası = $p =$ tek sayı ve $n =$ tek sayı olabilir. Bu durumda, $I=1,2,3,..$ gibi bir tam sayı olur. Bu tür çekirdekler küresel olmayan yük dağılımı gösterirler. Örneğin, ^{14}N , ^2H (^2D) için $I=1$ dir.

b. atom numarası = $p =$ çift sayı ve $n =$ çift sayı olabilir. Bu durumda, $I=0$ olur. Bu tür çekirdeklere tanecikler birbirinin aksi yönünde dönerler. Bu çekirdeklerin spin ve manyetik özellikleri yoktur ve NMR spektroskopisinde aktif değildir. ^{12}C , ^{16}O gibi.

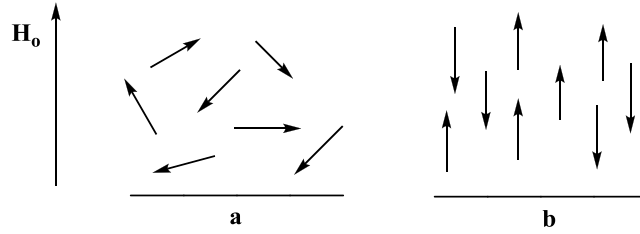
2. $p + n =$ tek sayı ise, $I=1/2$ veya tek katları $3/2, 5/2,..$ gibi bir sayı olur. Bu tür çekirdekler küresel bir yük dağılımı gösterirler ve manyetik özellikleri vardır. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P gibi.

$I=1/2$ olduğu için en çok ^1H ve ^{13}C atomlarının NMR ölçümleri yapılır. Laboratuvar çalışmaları sırasında, organik moleküllerde yapı taşı olması ve çok oranda bulunması da göz önüne alınarak Proton Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$) Spektroskopisi incelenecektir.

2.4.2.2 Manyetik Alanda Atom Çekirdeğinin Davranışı

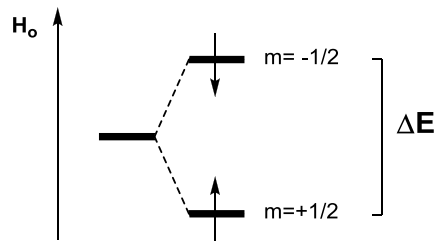
NMR spektroskopisinde bir elementin gözlenebilmesi için $I>0$ olmalıdır.

Manyetik bir alan olmadığı zaman, manyetik moment her yönde gelişigüzel yönelir. Proton ya da $I>0$ olan herhangi bir çekirdek, ancak manyetik alan içerisine getirildiğinde farklı enerji seviyelerinde yarılmalar olur (Şekil 2.4.1).



Şekil 2.4.1. a. Proton spinlerinin manyetik alan olmayan bir ortamdaki davranışı.
b. Proton spinlerinin homojen bir manyetik alandaki davranışı.

Manyetik özelliği olan bir çekirdek (^1H , $I=1/2$) kuvvetli bir manyetik alana (H_0 ya da B_0) yerleştirildiğinde, çekirdekte iki farklı enerji seviyesi meydana gelir. Protonun içinde bulunabileceği bu farklı enerji seviyeleri **manyetik kuantum sayısı** ile belirtilir ve $m=2I+1$ formülü ile bulunur. Manyetik kuantum sayıları $+I$ ve $-I$ arasında bulunan tüm değerleri alırlar, fakat iki kuantum sayısı arasındaki fark $\Delta m=1$ olmalıdır. ^1H için $I=1/2$ olduğundan, $m=2$ enerji seviyesi vardır. Bunlar; $m_1= +1/2$ ya da $m_2= -1/2$ dir. Bu iki enerji seviyesi, protonun manyetik alanının uygulanan manyetik alanla aldığı konumlardır. Protonların manyetik momentinin bir kısmı manyetik alanla aynı yönde (paralel, düşük enerjili, kararlı), bir kısmı da ters yönde (antiparalel, yüksek enerjili) yönelirler (Şekil 2.4.2). Bir molekülde güçlü manyetik alan (H_0) etkisi ile paralel dizilim gösteren protonların sayıları, antiparalel dizilim gösteren protonlara göre çok az da olsa fazlalık göstermekte ve bu fazlalık, H_0 vektörüne paralel olarak ortaya çıkan net manyetik vektörü oluşturmaktadır.



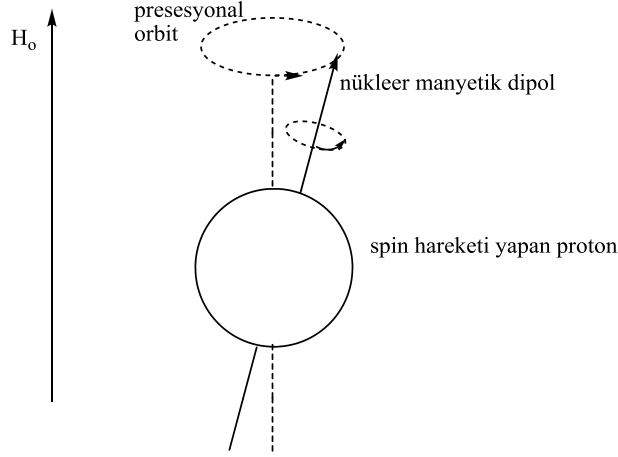
Şekil 2.4.2. Protonun manyetik alanda yönelmesi ve enerji seviyeleri.

* Manyetik moment (μ) vektörel bir büyüklük olduğu için, protonların manyetik momentini ok ile gösterilmiştir.

** Manyetik alan şiddeti $H_0 = 14100$ Gauss iken, $\Delta E = h.c/\lambda = 5 \times 10^{-6}$ kcal/mol olur ki, bu enerji çok küçük olduğu için dalga boyu (λ) büyük olmalıdır. Bu da radyo dalgaları ile sağlanır.

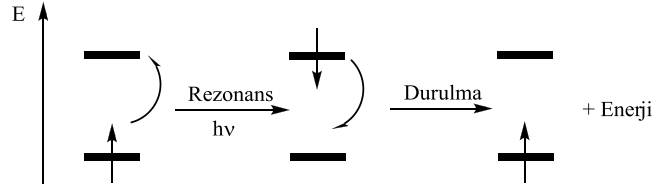
Dış manyetik alanda (H_0) bulunan bir proton, yerçekimi etkisi altında **topaç** hareketine benzer bir şekilde, hem kendi eksenini etrafında, hem de H_0 eksenini etrafında **salınım** hareketine başlar. Bu harekete **presesyon hareketi** denir (Şekil 2.4.3).

Çekirdeğin kendi eksenini etrafında dönme frekansı sabit olduğu halde, salınım frekansı çekirdeğin türüne bağlıdır ve H_0 şiddeti ile orantılıdır.



Şekil 2.4.3. Çekirdeğin presesyon hareketi

H_0 Manyetik alanına yerleştirilmiş H atomu içeren bir numuneye dışarıdan seviyeleri arasındaki enerji farkına ($\Delta E=h.v$) eşit bir enerjide (presesyon frekansına eşit frekanslı) elektromanyetik bir ışın demeti uygulandığında, bu ışının enerjisi düşük enerji seviyesinde bulunan (manyetik alana paralel yönelen) protonlar tarafından absorblanır ve proton, manyetik alana zıt durduğu yüksek enerji seviyesine çıkar. Bu olaya çekirdeğin manyetik rezonansı (nükleer geçiş) denir. Yüksek enerji seviyesine çıkmış olan bir proton, bir süre sonra (0.1-1 sn) absorbladığı enerjisi $h.v$ şeklinde geri vererek temel hale döner. Bu olay relaksasyon (durulma) olarak tanımlanır (Şekil 2.4.4).



Şekil 2.4.4. Çekirdeğin manyetik rezonansı ve durulma

Uyarılmış proton enerjisi çevresine vererek düşük enerjili konuma geçer. Çekirdek enerjisini iki yolla kaybeder: Çevresi ile etkileşerek ya da komşu çekirdeğe vererek enerji kaybeder.

Durulma zamanı, piklerin genişliğini etkileyen önemli bir parametredir. Etkin bir dinlenme için belli bir T_1 süresi yeterlidir. Bu T_1 süresinde uygun genişlikte absorpsiyon pikleri elde edilir. Durulma zamanı uzun olduğunda pikler keskin ve dar, durulma zamanı kısa olduğunda pikler daha geniş olmaktadır.

Sıvı ve gazlarda T_1 süresi uygun pik genişliği verebilecek kadardır. Bu nedenle NMR ölçümleri için uygundur. Katı maddelerde T_1 zamanı çok uzun olduğundan son derece dar pikler oluşur. Yorumlanması ve anlaşılması oldukça güçtür. Bu nedenle NMR spektroskopisinde katı maddelerin uygun bir solvan içinde çözümlenmesi gerekir.

2.4.2.3 NMR Eşitliği

Proton ya da herhangi bir çekirdek bir manyetik alan (H_0) içinde yer almıyorsa enerji seviyeleri arasında fark olmayacaktır. Ancak dışarıdan bir manyetik alan (H_0) uygulandığında, alana göre belli yönelmeler gösterir. Bu iki yönelme arasındaki enerji farkı ΔE , uygulanan manyetik alanın şiddeti (H_0) ve manyetik moment (μ) ile doğru, spin sayısı (I) ile ters orantılıdır.

$$\Delta E = \mu \cdot H_0 / I \quad (1)$$

^1H için $I=1/2$ olduğundan $\Delta E = 2 \cdot \mu \cdot H_0$ olur.

Çekirdeklerin rezonans olabilmesi için, manyetik alana paralel olarak dizilen alt enerji seviyesindeki çekirdeklerin ΔE kadar enerji absorblayarak üst enerji seviyesine çıkması gerekir. Bu enerji elektromanyetik radyasyon olarak absorblanır ve elektromanyetik dalga enerjisinin ΔE kadar olması gerekir. Bu durumda ΔE , plank değışmezi (h) ile absorblanan enerjinin frekansının (ν) çarpımına eşittir.

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (2)$$

(1) ve (2) eşitlikleri birleştirildiğinde aşağıdaki NMR eşitliğine ulaşılır.

$$\Delta E = h \cdot \nu = \mu \cdot H_0 / I$$

$$\nu = \gamma \cdot H_0 / 2\pi$$

H_0 : uygulanan manyetik alan şiddeti
 ν : absorblanan enerjinin frekansı
 μ : manyetik moment (sabit, $\mu = \gamma \cdot h \cdot I / 2\pi$)
 γ : jromanyetik sabit; her element için farklıdır.
 I : spin kuantum sayısı (sabit)
 h : Planck sabiti (6.624×10^{-27} erg.sn)

H_0 sabit tutularak frekans, frekans sabit tutularak H_0 ayarlanabilir.

2.4.2.4 NMR Spektrometresi

NMR Spektrometresi, homojen ve sürekli dış manyetik alanı oluşturan bir mıknatıs, radyo frekansı vericisi, radyo frekansı alıcısı, dedektör, integratör ve kaydediciden oluşur.

Analizi yapılacak olan numune NMR tüpü içine konularak güçlü manyetik alan içine yerleştirilir. Manyetik alan şiddeti düşük (1-2 Tesla) olan cihazlarda doğal mıknatıs veya elektromıknatıs kullanılır. Manyetik alan şiddeti 20 Tesla'ya kadar çıkabilen cihazlarda süper iletken elektromıknatıs kullanılır. Bu cihazlar sürekli olarak sıvı helyum ve dıştan sıvı azot ile soğutulur. Cihazın kullanım ömrü doluncaya kadar, süper iletkenliğin korunabilmesi için mıknatısın sürekli olarak sıvı helyum

sıcaklığında (4 °K = -269 °C) tutulması gerekir. Sıcaklık bu değerin üzerine çıkarsa, bobin sarmalını oluşturan tellerde direnç ortaya çıkar, teller ısınır, helyum hızla buharlaşır ve manyetik alan yok olur. Cihaza her 6 ayda bir sıvı helyum yüklenir. Sıvı helyumun uzun süre korunabilmesi için, her hafta cihaza sıvı azot (-196 °C) yüklemek gerekmektedir.

2.4.2.5 NMR Spektroskopisinde Kullanılan Çözücüler

Bir maddenin NMR spektrumunun alınması için, uygun bir çözücüde çözümlenerek çözeltisinin hazırlanması gerekir. Madde sıvı ise 0.4 ml'si, katı ise 10-50 mg'ı uygun bir çözücüde çözümlenerek, dış çapı 5 mm olan ince ve uzun cam tüpe (NMR tüpü) yerleştirilerek analizi yapılır.

Kullanılan çözücüler;

- İnert olmalı, analizi yapılacak madde ile reaksiyona girmemelidir.
- Düşük kaynama derecesine sahip olmalıdır.
- Nonpolar olmalıdır.
- Hiç proton içermemelidir. Çözücü proton içerirse, analizi yapılan maddenin protonları ile birlikte pik verecektir.

Proton içermeyen CCl_4 ve CS_2 çözücü olarak kullanılsa da toksisitesi nedeniyle tercih edilmez. Proton içermeyen çözücü sağlamak amacıyla yapısındaki protonları döteryum (^2D) ile değiştirilmiş (döterolanmış) çözücüler kullanılırlar. Dötero çözücüler %98-99.8 döteryum içerir. Bu nedenle azda olsa proton içerirler ve bu dötero olamamış protonları belli bir NMR sinyali verir. Bu sinyallerin yerleri bilinir ve spektrumda karışıklığa yol açmazlar.

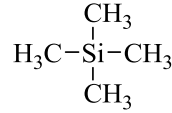
En çok kullanılan çözücülerin ^1H -NMR spektroskopisinde verdiği sinyaller aşağıda belirtilmiştir.

CDCl_3 (Dötero kloroform) içinde $\text{CHCl}_3 \rightarrow 7.27 \text{ ppm} + 1.65 \text{ ppm}$ (su piki)
 CD_3SOCD_3 (Dötero dimetilsülfoksit) içinde $\text{CD}_3\text{SOCD}_2\text{H} \rightarrow 2.50 \text{ ppm} + 3.34 \text{ ppm}$ (su piki)

CD₃COCD₃ (Dötero aseton içinde) içinde CD₃COCD₂H → 2.05 ppm + 2.78
(su piki)
CD₃OD içinde CD₃OH → 3.31 ppm
D₂O içinde HOD → 4.5-5.5 ppm

2.4.2.6 İç Standart Maddeler

NMR Spektrumunda proton sinyallerinin yeri, bir referans standart madde ile kıyaslanarak belirlenir ve bunun için genellikle **TMS (tetrametilsilan)** kullanılır.

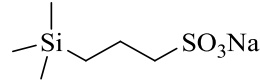


Silisyum, karbondan daha az elektronegatif olduğu için, protonların etrafındaki elektron yoğunluğu yüksektir. Bu nedenle, TMS protonları diğer organik madde protonlarından daha fazla gölgelenir ve en yüksek manyetik alanda absorpsiyon yapar. Absorpsiyon noktası "sıfır" olarak kabul edilir ve diğer sinyaller buna göre değerlendirilir.

TMS'in tercih edilmiş nedenleri aşağıda verilmiştir.

- TMS, kimyasal eşdeğer 12 proton içerir. Bu protonların gölgelenmesi eşit olduğu için keskin ve uzun bir absorpsiyon piki verir.
- Kimyasal olarak inerttir; hiçbir bileşik ile reaksiyon vermez.
- Organik çözücülerde çözünür ve uçucu (k.n.:27 °C) bir sıvı olduğu için, gerektiği zaman ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir.

D₂O ile çalışılan ortamlarda TMS çözünmez. Böyle durumlarda TMS yerine **2,2-dimetil-2-silapentan sodyum sülfonat** kullanılır.



2.4.2.7 Kimyasal Kayma

NMR eşitliğine ($\nu = \gamma \cdot H_0 / 2\pi$) göre, sabit bir manyetik alan (H_0) içerisindeki bir molekülde bulunan bütün protonların aynı radyo frekansında (ν) rezonansa gelerek, tek bir pik şeklinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenmesi gerekir. Gerçekte durum böyle değildir. Bunun sebebi; uygulanan H_0 manyetik alanının, moleküldeki protonların çevresindeki elektronların dönüşünden kaynaklanan ve uygulanan alana zıt yönde oluşan ikincil manyetik alan (H_1) nedeniyle, moleküldeki her bir protona aynı derecede ulaşamamasıdır. Bu ikincil manyetik alan (H_1) dış manyetik alanın (H_0) etkisini yok etmeye çalışır. Dış manyetik alanın etkisinin çekirdek etrafında azalması olayına gölgeleme (perdeleme) etkisi denir.

Böylece, protona ulaşan net manyetik alan şiddeti; $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 - \mathbf{H}_1$ olur.

Moleküldeki H_1 değeri farklı olan protonlar $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda farklı frekans değerlerinde absorpsiyon yaparak (rezonansa gelerek) farklı yerlerde pik oluştururlar. Protonun çevresinde bulunan elektron yoğunluğu ne kadar yüksek ise, H_1 değeri de o kadar yüksek olur ve proton sinyali o kadar düşük frekansta gözlenir.

Protonun elektronik çevresi, oluşturduğu H_1 alanı ile dış manyetik alan H_0 'a karşı koymaya çalışıyorsa, bu etki diyamanyetik etki (gölgeleme etkisi) olarak bilinir. Bu olayın tersi ise paramanyetik etkidir (gölgelememe etkisi).

Gölgelenmenin derecesi, çekirdek etrafındaki elektron bulutunun yoğunluğuna bağlıdır. Yani, bir C atomuna bağlı H'in gölgelenme derecesi, aynı C atomuna bağlı komşu grupların indüktif (elektron çekme ya da verme) etkilerine bağlıdır. Buna göre, değişik elektronik çevrelere sahip olan H'ler, elektronlar tarafından farklı derecelerde gölgelenerek, rezonansa gelecekleri alan ya da frekans değişmiş olur ve spektrumda değişik yerlerde pik verirler.

Her proton, kimyasal çevresine bağlı olarak pik verir. Bir proton, çevresinden gelen indüksiyon akımı ile ne kadar çok gölgelenirse, protonun

rezonansa gelmesi için uygulanan manyetik alanın o kadar fazla olması gerekir. Gölgeleyici etki ne kadar fazla ise, protonlar daha yüksek alanda absorpsiyon yapar ve pik verir. Bu etki, tüm organik maddeler için diyamanyetizmaya neden olur.

Paramanyetik etki gölgeleme etkisini zayıflatabilir. Protonun bağlı olduğu atoma komşu grupların elektronegatifliği arttıkça, protonun çevresindeki elektron yoğunluğunun azalması ile H_o 'a ters yönde oluşan H_1 manyetik alan şiddetinin değeri ve dolayısıyla elektronların diyamanyetik gölgeleme etkisi azalır; paramanyetik kayma artar ve proton daha düşük alanda rezonansa gelir.

Elektronik çevreleri farklı olan protonların enerji absorbladığı alan şiddetinin değeri farklı olduğu için, değişik frekanslarda rezonans oluştururlar. Bir çekirdeğin rezonans frekansı ile kullanılan iç standartın rezonans frekansı arasındaki fark "Kimyasal kayma" olarak bilinir.

$$\Delta\nu = \nu_{\text{numune}} - \nu_{\text{standart}}$$

TMS için $\nu_{\text{standart}} = 0$ olduğu için, TMS sinyali ile protonun sinyali arasındaki uzaklık, o protonun kimyasal kaymasıdır.

Spektrumda piklerin yerinin gösterilmesinde boyutsuz iki birim delta (δ) ve tau (τ) kullanılır. Kimyasal kayma, çoğunlukla δ ile belirtilir. Kimyasal kaymanın ifade edildiği diğer birim tau (τ)= $10-\delta$ günümüzde fazla kullanılmamaktadır.

60 MHz (60.000.000 Hz)'lik bir cihazda ölçüm alındığında, benzene bağlı $-CH_3$ protonları 141 Hz'de pik vermiştir.

$$\Delta\nu = \nu_{\text{numune}} - \nu_{\text{standart}} = 141-0 = 141 \text{ Hz}$$

Aynı maddenin 100 MHz (100.000.000 Hz)'lik bir cihazda 1H -NMR spektrumu alındığında, $-CH_3$ protonlarının 235 Hz'de pik verdiği görülmüştür.

$$\Delta\nu = 235-0 = 235 \text{ Hz}$$

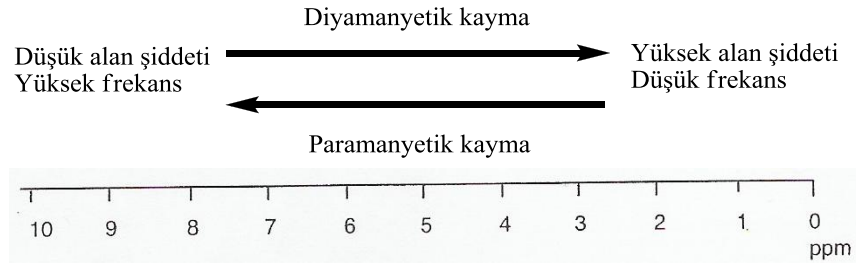
60, 100, 200, 400, 800 MHz'lik cihazlarda yapılan ölçümlerde, bir maddedeki aynı protonların farklı Hz değerlerinde pik verdiği görülür. Cihazın manyetik alan şiddetine göre değişen bu değerler δ birimine çevrilerek sabit kimyasal kayma cinsinden gösterilebilir.

$$\delta = [(v_{\text{numune}} - v_{\text{standart}}) / v_{\text{cihaz}}] \times 10^6$$

$$60 \text{ MHz için: } \delta = [(141-0) / 60.000.000] \times 10^6 = 2.35 \text{ ppm}$$

$$100 \text{ MHz için: } \delta = [(235-0) / 100.000.000] \times 10^6 = 2.35 \text{ ppm}$$

Gerçek değerler 10^6 ile çarpılmış olduğundan, kimyasal kayma değerleri **ppm** (parts per million; milyonda kısım) ile ifade edilmektedir.



Şema 2.4.5. NMR Spektrumunda kimyasal kayma

Kimyasal kaymaya etki eden faktörler aşağıda sıralanmıştır.

- Protonların çevresinde bulunan elektronların oluşturduğu lokal diyamanyetik etki
 - Komşu atom ve atom gruplarının meydana getirdiği manyetik alanların etkisi
 - Manyetik anizotropi
 - Karbon hibridasyonu
 - Sübstitüentlerin elektronegativitesi: Protonun bağlı olduğu karbona ya da komşu karbona elektronegatif sübstitüentler bağlandığında hidrojen üzerinden elektron çeker ve protonun sinyali düşük alana kayar.

O (3.5) > N (3.0) > S (2.5)

F (4.0) > Cl (3.0) > Br (2.8) > I (2.5)

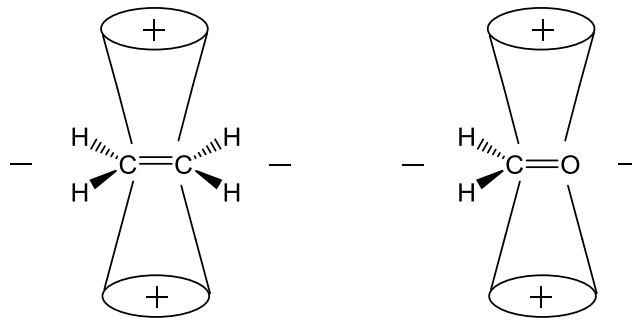
• Elektronik etkilerin toplamı: Elektronegatifliği yüksek olan halojenler ile süstitüe edilen H sayısı ile orantılı olarak paramanyetik kayma artar.

2.4.2.8 Manyetik Anizotropi

İkili ve üçlü bağ içeren bazı bileşiklerde ve aromatik yapılarda, NMR piklerinin beklenenden daha düşük alana kaymasıdır.

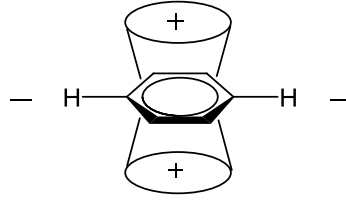
Delokalize olmuş π -elektronlarının dolanımlarından kaynaklanan ikincil manyetik alan, protonun indüklenmiş alandaki yerine bağlı olarak yakın protonlarda gölgeleme ya da gölgelememe etkisi yaratabilir.

Etilenik protonlar ve aldehit protonu, ikili bağ etrafında dış manyetik alana (H_o) dik bir düzlemde dönen π -elektronlarının perdeleme bölgesi dışında, yani molekülün gölgelenmeyen kısmında yer alır (Şekil 2.4.6). Bu hidrojenlerin bulunduğu yerdeki manyetik alan, H_o ile aynı yöndedir. Bu nedenle, bu hidrojenleri rezonansa getirmek için H_o 'dan daha az bir manyetik alan (yüksek ppm) uygulanması gerekir ve beklenenden daha düşük alanda gözlenir. Etilenik hidrojenler δ : 4.5-6.5 ppm arasında, aldehit hidrojeni δ : 9.0-10.0 ppm arasında pik verir.



Şekil 2.4.6. Karbon-karbon ve karbon-oksijen çift bağları etrafında oluşan manyetik anizotropinin gösterilmesi. ("+" gölgeleme, "-" gölgelememe bölgesini ifade etmektedir.)

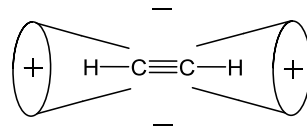
Aromatik bileşiklerde, protonların gölgelenmesine engel olan halka akımı etkisi söz konusudur. Benzen molekülündeki hidrojenlerin bulunduğu yerdeki manyetik alan H_0 ile aynı yöndedir (Şekil 2.4.7). Bu nedenle, gölgelememe etkisi altında aromatik proton sinyalleri beklenenden daha düşük alanda gözlenir (δ : 6.0-8.5 ppm).



Şekil 2.4.7. Benzen halkasının manyetik alanda oluşturduğu manyetik akım ve benzen halkası etrafında meydana gelen manyetik anizotropinin gösterilmesi. ("+" gölgeleme, "-" gölgelememe bölgesini ifade etmektedir.)

2.4.2.9 Diyamanyetik Anizotropi

NMR piklerinin beklenenden daha yüksek alanda çıkmasıdır. Asetilende diyamanyetik anizotropi söz konusudur. Asetilendeki ($H-C\equiv C-H$) protonlar, asetilenin doğrusal yapısı nedeniyle manyetik eksen boyunca dizildiklerinden, dönen elektronların oluşturduğu zıt manyetik alan protonları gölgeler (Şekil 2.4.8). Hidrojenler, diyamanyetik perdeleme ile daha yüksek alanda rezonansa gelir ve pikler daha yüksek alana kayar (δ :2.0-3.0 ppm).



Şekil 2.4.8. Asetilenin manyetik alanda oluşturduğu manyetik alan kuvvet çizgileri ve diyamanyetik anizotropinin gösterilmesi. ("+" gölgeleme, "-" gölgelememe bölgesini ifade etmektedir.)

2.4.2.10 Bazı Fonksiyonel Grupların Kimyasal Kayma Değerleri

Alifatik protonlar

Alifatik karbon protonları karbon atomunun yaptığı bağ sayısına bağlı olarak farklı kimyasal kaymalar gösterirler.

$\equiv\text{CH}$	$=\text{CH}_2$	CH_3	TMS
δ : 2.0-3.0 ppm	4.5-6.5 ppm	0.9 ppm	0

O- CH_3	N- CH_3	S- CH_3	TMS
δ : 3.3-4.0 ppm	2.1-3.0 ppm	2.1-2.8 ppm	0

Shoolery kuralı: X- CH_2 -Y Yapısındaki disübstitüe metilen grubunun kimyasal kaymasının hesaplanmasına yarayan bir kuraldır. Aşağıdaki formül ile açıklanabilir.

$$\delta\text{CH}_2 = 0.23 + \Delta\text{Y} + \Delta\text{X}$$

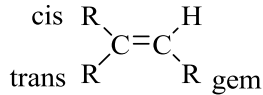
ΔX : X sübstitüentinin gölgeleme parametresi

ΔY : Y sübstitüentinin gölgeleme parametresi

0.23: metanın kimyasal kayma değeri

Etilenik yapılar da protonların cis, trans ve geminal oluşlarına göre kimyasal kayma değerleri hesaplanır.

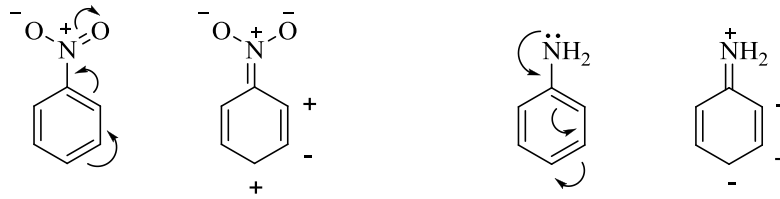
$$\Sigma\text{S} = \text{S}_{\text{gem}} + \text{S}_{\text{trans}} + \text{S}_{\text{cis}} \delta = 5.25 + \Sigma\text{S}$$



Aromatik protonlar

Aromatik halkada bulunan sübstitüentlerin elektron çekici ya da elektron verici olma özelliklerine göre protonların spektrumda gözleneceği yerler belirlenir. Halkadan elektron çekici gruplar (-COOH, -Cl, -NO₂ gibi), halkadaki protonların gölgelenmesini engeller ve aromatik proton sinyalleri daha düşük alana kayar. Halkaya elektron verici gruplar (-CH₃, -OCH₃, -NH₂ gibi), halkadaki protonların daha fazla gölgelenmesine neden olur ve aromatik proton sinyalleri daha yüksek alana kayar.

Bu durum, nitrobenzen ve anilin üzerinde açıklanabilir. Nitrobenzende en çok orto ve para konumlarında elektron yoğunluğu mezomerik etki ile azalmıştır. Diyamanyetik kayma etkisi meta konumunda fazladır. Bu bölgedeki proton yüksek alana kayar. Anilinde ise durum tersidir. Elektron yoğunluğunun en az olduğu ve en az gölgelenen konum metadır ve buradaki proton daha düşük alana kayar.



Benzen protonlarının kimyasal kayması aşağıdaki formül ile teorik olarak saptanabilir.

$$\delta = 7.27 + S$$

S: Süstitüentlerin kimyasal kaymasıdır. Kaynak kitaplarda liste halinde verilir.

Heteroatoma bağlı protonlar

Bir $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, heteroatom protonlarının (NH, OH, SH) kimyasal kayma değerleri diğer atomlarla yaptıkları hidrojen bağları, kullanılan çözücü, analiz örneğinin konsantrasyonu ve spektrumun alındığı ortam sıcaklığı gibi etkenlerle değişebilir. Asidik çözeltiler içinde NH tuz oluşturur ve proton daha düşük alanda gözlenir. Moleküller arası oluşan hidrojen bağları da protonların düşük alana kaymasına neden olur. Çözücü ile seyreltme yapılması ile hidrojen bağı oluşumu engellenirken ısıtılma ile artar. Ancak molekül içi hidrojen bağları seyreltme ile engellenemez.

Karbona bağlı protonlardan farklı olarak heteroatoma bağlı protonlar döteryum ile yer değiştirebilir (N-H \rightarrow N-D). Bu nedenle ortamda döteryum olduğunda bu protonlar pik vermez ve gözlenemezler.

Alkoller

δ : 0.5-6.2 ppm arasında pik verir. Hidrojen bağı oluşumu nedeniyle sinyal beklenenden daha düşük alana kayabilir.

Fenoller

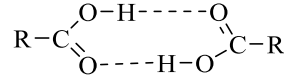
δ : 4.0-7.5 ppm arasında gözlenir. Pikler alkol piklerinden daha keskindir.

Enoller

Stabilize olmak için hidrojen bağı oluşturabilen bileşiklerdir. Bu nedenle sinyaller daha düşük alana kayar. Oda sıcaklığında keto-enol çevrilmesi yavaş olduğu için her iki konumdaki hidrojen piki de gözlenebilir.

Karboksilik asitler

Karboksil grupları non-polar çözücülerde dimer oluştururlar ve δ : 10.0-14.0 ppm arasında pik verirler. Dimer oluşumu dilüsyon ile değiştirilemez. Asit protonu döteryum ile değişir. Oluşacak pikin genişliği bu değişimin hızına bağlıdır.



Aminler

Siklik ve alifatik aminler δ : 0-3.0 ppm, aromatik aminler δ : 3.0-5.0 ppm aralıklarında gözlenirler. Amin protonu nötral ya da alkali ortamda singlet, asit ortamda tuz oluşturduğu için multipler olarak gözlenir.

Amin protonlarının, azot atomunun spin sayısı $I=1$ olduğu için $2I+1=3$ pik vermesi beklenir. Fakat, protonun döteryum ile değişme hızı bu oluşumu zorlaştırır. Döteryum değişimi hızlı ise NH piki keskin, orta hızda veya yavaş ise yaygın olarak gözlenir.

Amidler

Amid protonu δ : 5.0-8.5 ppm aralığında gözlenir. Aminler gibi ısı, konsantrasyon ve çözücüden fazla etkilenmezler. Komşu protonla etkileşirler. Primer amidlerde C-N bağı dönmez ve protonlar eşdeğer pik vermezler.

Merkaptanlar

Alifatik SH protonu δ : 1.0-2.0 ppm arasında gözlenirken aromatik SH δ : 2.0-4.0 ppm arasında gözlenir. SH protonu da NH protonu gibi döteryum ile yer değiştirebilir.

2.4.2.11 Kimyasal Eşdeğerlik

İki proton aynı kimyasal çevrede bulunuyorsa, bir simetri işlemi sonucunda değişebiliyorlarsa ve kimyasal değişimleri hızlı oluyorsa, NMR bakımından kimyasal eşdeğerdir. Kimyasal eşdeğer protonların kimyasal kaymaları aynıdır ve NMR spektrumunda aynı yerde pik verirler.

$\text{Cl-CH}_2\text{-Cl}$ molekülünde karbona bağlı iki proton kimyasal eşdeğerdir. Her iki proton da NMR spektrumunda aynı yerde pik verir.

Kimyasal olarak eşdeğer çekirdeklerin manyetik olarak eşdeğer olabilmesi için, bu çekirdeklerin diğer spin sistemindeki her bir çekirdek ile eşdeğer olarak etkileşmesi gerekir. $\text{H}_2\text{C=CF}_2$ molekülündeki F çekirdeği iki kimyasal eşdeğer H ile farklı etkileşme gösterir (J_{cis} , J_{trans}). Bu protonlar manyetik olarak eşdeğer değildir.

2.4.2.12 Spin-Spin Etkileşmesi

Bir moleküldeki protonlar, dış manyetik alanın (H_0) etkisi ile birlikte, farklı spin seviyesindeki komşu protonların manyetik alanının da etkisinde kalırlar. Bu spin-spin etkileşmesi sonucunda, komşu protonlara ait piklerin bölünme sayıları farklı olur.

Bir sinyalin multiplisitesi (kaç pike yarılacağı), komşu grupta bulunan manyetik eşdeğer protonların sayısı (n) üzerinden hesaplanır. Bir protonun sinyali, $I=1/2$ spin sayısına sahip olan ve en fazla 3 bağ uzaklığında bulunan n tane komşu çekirdek tarafından $2nI+1$ sayıda yarılr (spin-spin yarılr). Protonlara ait piklerin bölünme kuralları aşağıda sıralanmıştır.

Manyetik ve kimyasal çevre yönünden eşdeğer çekirdekler birbirini etkilemez. CH_3OH 'daki $-\text{CH}_3$ protonları, CH_3-CH_3 protonları gibi.