

NMR Spektrofotometresi

NMR spektrofotometresi 4 ana bölümden oluşur.

- 1) Kutup uçları arasında yüksek derecede homojen alan içeren mıknatıs
- 2) Radyo frekans vericisi
- 3) Radyo frekans alıcısı
- 4) Kaydedici

Örnek (proton içeren herhangi bir bileşik) homojen alan içerisine koyulur. Daha homojen bir alan elde etmek için numune döndürülür. Manyetik alanda proton farklı enerji seviyelerine dağılır. Radyo frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alan numune üzerine gönderilir. Radyo frekans vericisinin oluşturduğu değişken alanın frekansı rezonans koşulunu sağladığı zaman enerji absorplanır. Böylece kaybolan enerji radyo frekans alıcısı tarafından ölçülerek kaydedici tarafında sinyal olarak kaydedilir.

Bir NMR spektrumunu bize şu bilgileri verebilir:

- 1) NMR spektrumunda kaç çeşit proton olduğunu
- 2) Sinyal gruplarının yerleri protonun türünü gösterir (aromatik, alifatik, olefinik)
- 3) Sinyal gruplarındaki yarılmalar komşu gruptaki proton sayısını ve bağ özelliğini verir.
- 4) Sıcaklık değiştirilerek moleküldeki bulunan prosesler belirlenebilir
- 5) Sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonu, protonların sayıları hakkında bilgi verir.

03.01. Örnek Hazırlama

NMR spektrometresinde standart olarak genellikle tetrametilsilan (TMS) kullanılır. Bu maddenin standart olarak seçilmesinin sebebi ucuz olup alımının kolay olması, kimyasal

maddeler ile reaksiyona girmemesi, kaynama noktasının 15°C olduğundan spektrum alındıktan sonra numunenin hafif ısıtılması veya çözücünün vakum ile uçurulması ile kolayca ortamdan uzaklaşması ve 12 tane eşdeğer protona sahip olduğundan çok az kullanımında bile şiddetli sinyal vermesidir.

CW tekniği (değişken dalga) ile çalışılan NMR cihazlarında 10-50 mg madde, FT tekniği (Fourier Transform) ile çalışılan cihazlar için ise 1 mg madde analiz için yeterlidir. Numune uygun bir çözücüde çözdürülerek sonra içerisinden alınan 0.5 mL çözelti az miktarda TMS ile karıştırılarak çapı 5 mm uzunluğu 18 cm olan NMR tüplerine koyulur. Çözücüde seçilirken protonunun olmamasına veya tüm proteinlerinin döteryumla yer değiştirmiş olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca çözücünün polaritesinin numuneyi çözmeye uygun olması da gerekmektedir. Bu parametreler göz önüne alındığı takdirde CDCl₃ bu yöntem için en iyi çözücüdür.

03.02. Kullanılan NMR çözücüleri

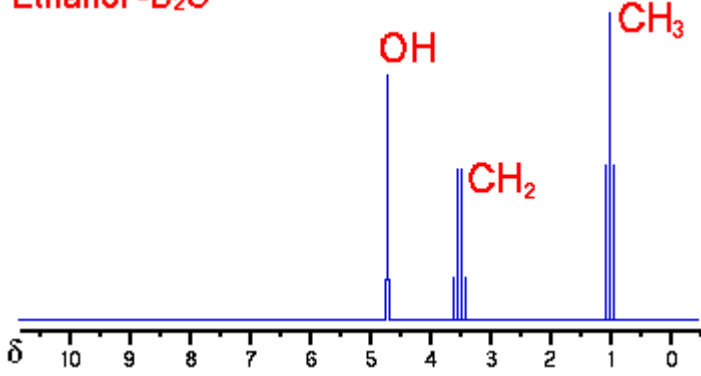
Proton NMR spektrofotometresinde örnek hazırlama sırasında kullanılan çözücünün yapısında bulunan proton (H), alınan spektrumda hatalara neden olacağından döterolanmış çözücüler ile çalışılması zorunludur. Uygulamaların doğru sonuç vermesi ve yöntemin hassasiyeti kullanılan bu döteryumlu bileşikler ile doğrudan ilişkilidir.

Merck firması tarafından üretilen döterolanmış ürünler yüksek saflıkta, güvenilir döterolanma derecesine sahip, içerdiği su miktarı son derece düşük ve yüksek izotop zenginliğine sahiptir. Bu kimyasalların içerdikleri su miktarı NMR ve Karl Fischer yöntemi ile tespit edilmiştir.

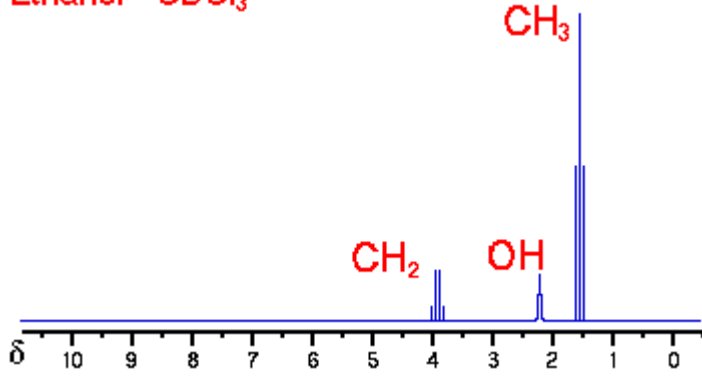
Bu yöntemde spektral absorpsiyon çizgilerinin kayma değerleri kullanılan çözücüye bağlıdır.

Bilinmeyen örneklerin analizi referans maddeler ile karşılaştırılırken hem bilinmeyen örneğin hem de referans maddesinin aynı çözücü içerisinde hazırlanmış olmasına dikkat edilmelidir. Farklı çözücüler kullanıldığında aynı maddenin pikleri farklılık göstermektedir. Etanol buna verilebilecek en güzel örnektir.

Ethanol -D₂O



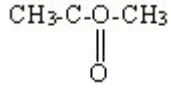
Ethanol - CDCl₃



03.03. Kimyasal Kayma

NMR yönteminde protonlar bağlı oldukları atomlara ve konumlara göre farklı bölgelerde rezonans olurlar. Protonların çevresinde bulunan manyetik alan dış manyetik alandan farklıdır. Bu nedenle de protonlar farklı frekanslarda rezonans olurlar.

Yukarıdaki molekülde iki tane metil grubu bulunmaktadır. Fakat bu metil grupları farklı kimyasal çevreye sahipler. Metillerden biri direk C atomuna bağlı iken diğeri daha elektro negatif bir atom olan O atomuna bağlı. Bu nedenle metil gruplarındaki protonlar spektrumda farklı bölgelerde rezonans olurlar.



Elektronlar yüklü cisimler oldukları için bir manyetik alan uygulandığında ekstra hareket yaparlar ve bu hareket bir elektrik akım oluşturur. Bu nedenle de çekirdek etrafında sekonder manyetik alan oluşur. Lenz yasasına göre dış manyetik alan, elektron akımı ile ikinci bir lokal manyetik alan meydana getirirse, oluşan manyetik alanın yönü dış manyetik alanın yönüne zıttır. Bu nedenle çekirdek etrafındaki dış manyetik alan (H_0) şiddeti azalır. Yani dış manyetik alan elektronlar tarafından perdelenir. Bu olaya *perdelenme* (shielding) denir.

Bir protonun rezonans olabilmesi için, proton çevresinde bulunan lokal manyetik alan önemlidir. Lokal manyetik alan şiddeti de perdelenme sabitine bağlıdır. Her protonun perdelenme sabiti farklıdır. Çünkü protonların kimyasal çevreleri ve çevrelerinde bulunan elektron yoğunlukları farklıdır. Protonların H_{lok} farklı olduğu içinde protonların rezonansı için farklı frekanslara ihtiyaç duyulacaktır. Bu nedenle de protonların farklı bölgelerde rezonans olacaktır. Bu olaya *kimyasal kayma* denir. Kimyasal kayma δ işaret ile gösterilir. Her cihazdaki kimyasal değeri farklılık göstereceği için kimyasal kaymayı şu şekilde formüle edebiliriz.

$$d = (n \text{ numunenin rezonans frekansı} / n \text{ cihazın frekansı}) \times 10^6$$

Bu formül kullanıldığı sürece kimyasal kayma değerleri cihazın manyetik alan şiddetine bağlı olmayacaktır. Örneğin 60 MHz spektrum alındığında CH_3 için kimyasal kayma hesaplandığında

$$d = 141/60 = 2,35 \text{ ppm olarak bulunurken aynı örnek 100 MHz spektrumunda da}$$

$$d = 235 / 100 = 2,35 \text{ ppm olarak bulunacaktır.}$$

03.04. Spektrum Yorumlanması

NMR spektrumundaki pikler bize neyi ifade eder? Bu soruya yanıt verebilmek için önce şunları bilmemiz gerekmektedir.

1. Bir protonun veya özdeş protonların rezonans pikleri komşu protonlar tarafından yarılr ve bu yarıma sayısı komşu protonun sayısına bağlıdır. Spin kuantum sayısı $I=1/2$ olan çekirdekler için komşu proton sayısı n ise pik yarımasında gözlenecek çizgi sayısı $(n+1)$ dir. $I=1/2$ den farklı olan çekirdeklere ise yarıma sayısı su şekilde formül edilebilir

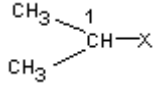
$$k=2nI+1$$

2. Oluşan çizgilerin şiddetler paskal üçgeni ile ifade edilir.

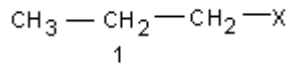
Etkileşen proton sayısı (n)	Çizgi Şiddetleri	Adlandırma
0	1	Singlet
1	1 1	Dublet
2	1 2 1	Triplet
3	1 3 3 1	Kuartet
4	1 4 6 4 1	Pentet
5	1 5 10 10 5 1	Hekstet
6	1 6 15 20 15 6 1	

Bir protonun komşu protonla etkileşerek onu kaçta yaracağı

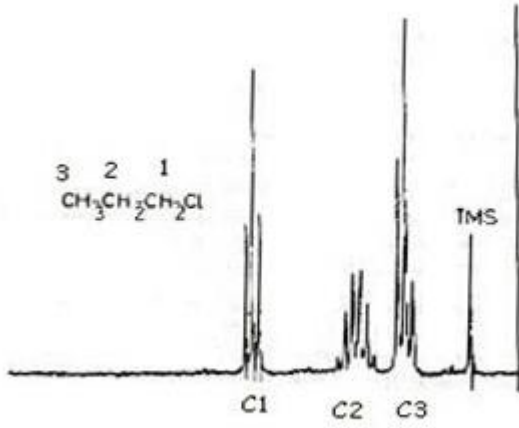
$k = 2nI + 1$ formülünden hesaplanacağını görmüştük. Bu durumu aşağıdaki örneklerle inceleyelim.



C_1 atomuna bağlı iki tane CH_3 grubu bağlı bulunmaktadır. Bu metil grupları eşdeğer olduğundan ve toplam 6 tane protona sahip olduğundan C_1 protonunu 7'ye yaracaktır. Yani heptet bir sinyal verir.

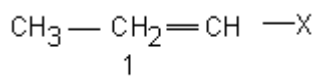
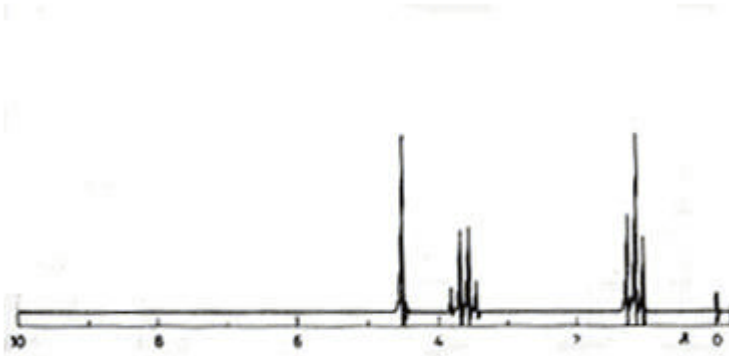


C_1 atomuna bağlı CH_3 ve CH_2 grupları bulunmaktadır. Bu iki grubun etkileşme sabitleri birbirine yakın olduğu için yukarıdaki formül kullanılabilir. Yani C_1 atomuna toplam 5 protonun etkisi vardır. Bu nedenle yarımlama sayısı $(n+1)$ den 6'dır.

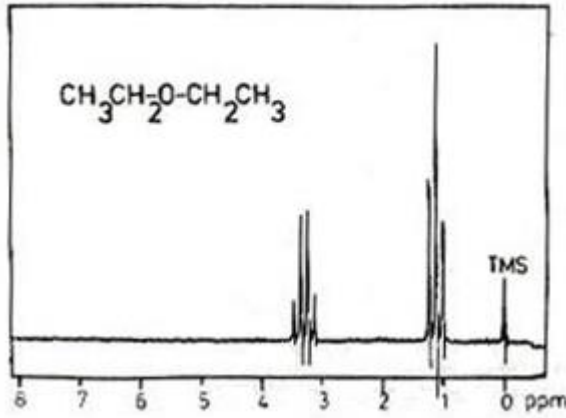


Yukarıdaki örnekte Cl atomuna bağlı olan CH₂ (C₁) grubu komşu CH₂ (C₂) tarafından 3'e yarılr ve Cl atomuna bağlı olduğu için daha aşağı alanlarda rezonans olur. C₂ karbonundaki proton toplam 5 tane komşu proton tarafından 6 ya yarılr. C₃ deki protonda C₂ deki proton tarafından 3 'e yarılr.

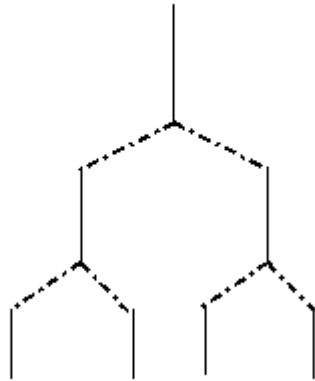
Bir başka örnek ise CH₃CH₂OH dir. En düşük manyetik alanda (en solda) gözlenen ve diğer protonlarla etkileşmeyen pik OH grubuna ait, diğer pikler ise CH₂ ve CH gruplarına ait

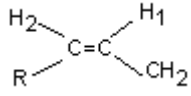


C_1 atomuna bağılı CH_3 ve CH grupları bulunmaktadır. Bu iki grubun etkileşme sabitleri birbirinden farklı olduğu için spektrumunda farklı bir görüntü olacak. Öncelikle CH daki proton C_1 'i $(n+1)$ formülüne dayanarak ikiye ayıracaktır. Daha sonra CH_3 deki protonların etkisi ile oluşan her bir dublet çizgici tekrar dublete ayrılır. Yani burada bir protonun farklı iki proton tarafından yarıılması olayı gerçekleşir.

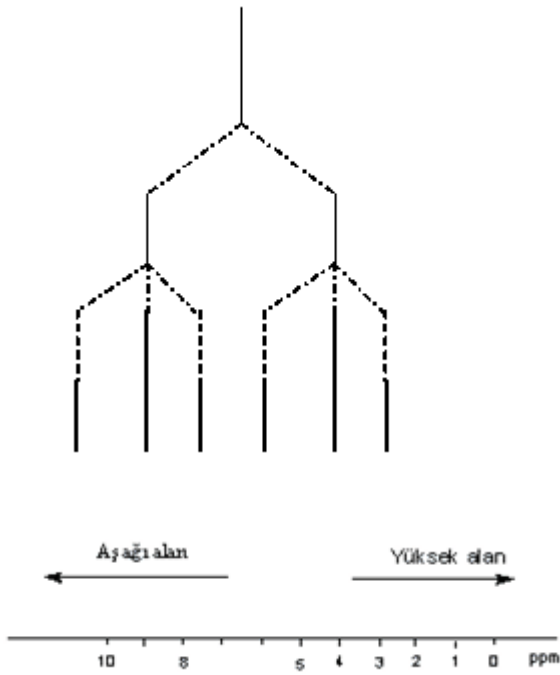


Yukarıdaki NMR spektrumu incelemek olursak yapıda farklı kimyasal çevreye sahip CH_2 ve CH_3 grupları var. CH_2 Oksijene bağılı olduğu için daha aşağı alanda rezonans olur ve komşu CH_3 tarafından 4'yarılır. CH_3 ise CH_2 tarafından 3'e yarılır.





Bu örnekte ise H₁ ve H₂ protonu eşdeğer olduğu kabul edilirse H₁ protonu, H₂ protonu ve CH₂ protonu ile etkileşecek. Eğer etkileşmeleri aynı olsaydı H₁ protonu quartet bir yarılmaya uğrayacaktı (toplam 3 proton olduğu için n+1 den 4 yarıma). Fakat etkileşmeleri farklı olduğu için önce H₂ protonu tarafından ikiye (dublet) bölünür. Daha sonra bu dublet CH₂ protonu tarafından triplete yarılacaktır. Sinyal grubu ise altı çizgiden oluşacaktır.



Bir çekirdek etrafında elektron yoğunluğu ne kadar fazla ise (elektron verici bir süstituent bağlanması) meydana gelecek olan alan şiddeti de fazla olacağından, kimyasal kayma yüksek alanda gözlenecektir. Tam tersi durumda, bir çekirdek etrafında elektron yoğunluğu

ne kadar azalır ise (elektron çekici bir sübstitüent bağlanması) kimyasal kayma aşağı alanda gözlenecektir.

Benzen halkasının tüm protonları eş değer olduklarından 6 protonda $\delta=7.27$ ppm de rezonans olur. Fakat halkaya e çekici bir sübstitüent bağlandığı zaman, halkadaki e yoğunluğu azalacağı için protonların perdelenmesi azalır. Bu nedenle tüm protonların kimyasal kayma değerleri düşük alana kayar.

