

NMR SPEKTROSKOPİSİ

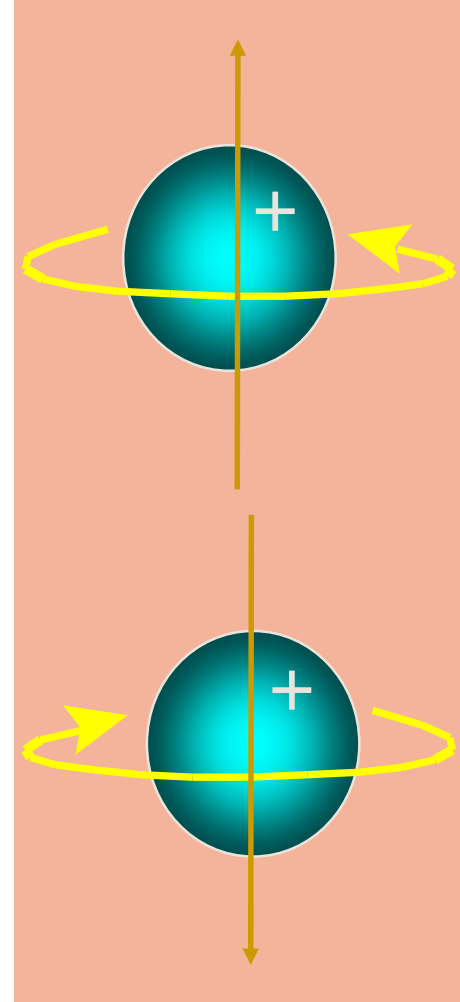
Teorik temeller

Uygulama ve örnekler

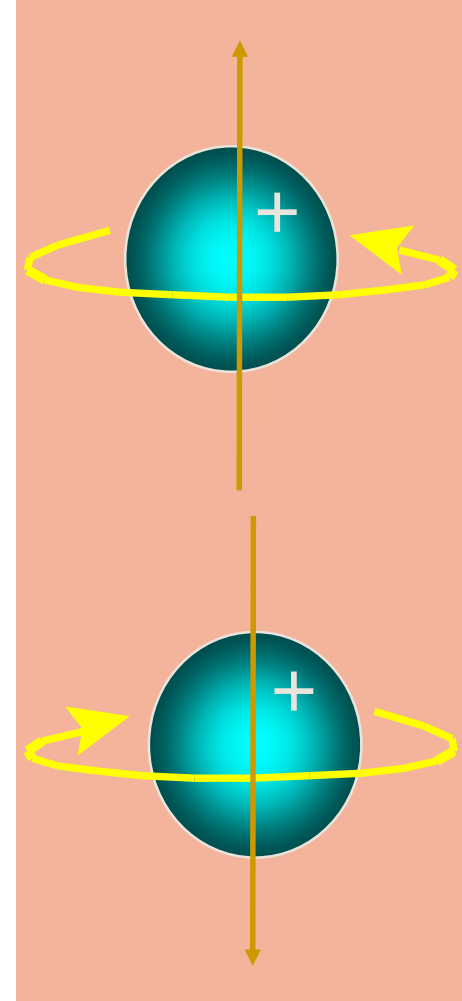
Çalışma ilkesi: Çekirdeklerin 4-900 MHz (75m - 0,33m) aralığındaki radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyonuyla spin enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. NMR spektroskopisi kovalent bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır.

^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F vb. NMR spektroskopisi mevcuttur.

Atom çekirdeği ve elektronlar, atomu oluşturan yüklü taneciklerdir. Elektronlar kendi eksenleri etrafında "spin" hareketi yaparlar. Atom çekirdeklerindeki atom altı parçacıklar da buna benzer bir spin hareketinde bulunurlar. Çekirdeği oluşturan parçacıklar olan proton ve nötronun spin kuantum sayısı, ℓ , veya spin değerleri $1/2$ dir.



- (i) Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (^4He , ^{12}C , ^{16}O çekirdeklerinde olduğu gibi) bu çekirdeklerin net spini yoktur ($\ell = 0$).
- (ii) Eğer çekirdekteki nötron ve proton sayıları tek sayılı ise, yani nötron ve proton sayılarının toplamı çift sayılı ise, çekirdeğin net spini tam sayılıdır. Örneğin, ^2H , ^6Li ve ^{14}N gibi çekirdeklerin net spini $\ell = 1$ e, ^{10}B çekirdeğinin net spin sayısı ise 3 e eşittir.
- (iii) Atom çekirdeğinin proton sayısı veya nötron sayısı tek sayılı ise, spini yarımlı değer alır. Buna örnek olarak, spini $1/2$ olan ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{57}Fe , spini $3/2$ olan ^7Li , ^{11}B , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{23}Na , ^{53}Cr , ^{63}Cu , ^{61}Ni , spini $5/2$ olan ^{55}Mn , ^{127}I ve spini $7/2$ olan ^{59}Co çekirdekleri verilebilir.



Spini olan bazı taneciklerin özellikleri

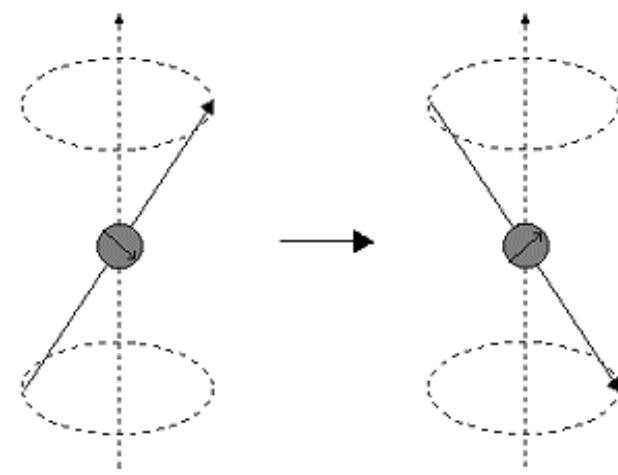
Çekirdek	I	μ	Doğal bolluk. %	1,4092 T manyetik alanda Lannor ve rezonans frekansı (MHz)
^1H	1/2	2.79	99.980	60 000
^2H	1	0.86	0.0156	9211
^{10}B	3	1.80	18.83	6448
^{11}B	3/2	2.69	81.17	19248
^{13}C	1/2	0.70	1. 108	15086
^{14}N	1	0.40	99.64	4334
^{15}N	1/2	-0.28	0.36	6079
^{19}F	1/2	2.63	100.0	56444
^{31}P	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

Bu tablodan her bir atomun NMR da kaç pik vereceği **(2 I +1)** bulunur. Doğal bollukları az olan element çekirdekleri daha uzun ölçüm zamanına ihtiyaç duyarlar.

Kuantum mekaniğine göre spin hareketine giren yüklü bir taneciğin açısal momenti kuantlaşmış olup bu açısal momentumun belli bir eksen yönünde $(2\ell + 1)$ bileşeni vardır. Bu bileşenler herhangi bir manyetik alanın yokluğunda eş enerjili olup, bunların sayısı tam sayılı ℓ değerleri için; $\ell, \ell - 1, \dots, 0, \dots, -(\ell - 1), -\ell$

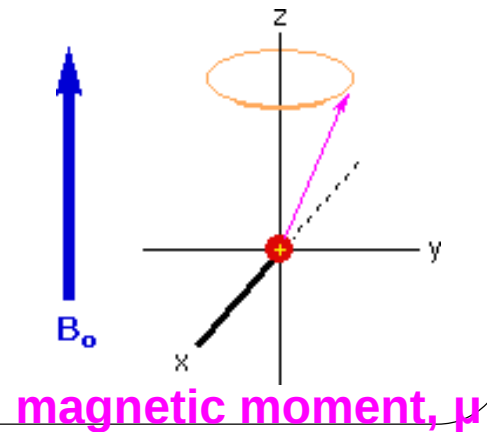
Yarım sayılı ℓ değerleri için; $\ell, \ell - 1, \dots, 1/2, -1/2, \dots, -(\ell - 1), -\ell$ kadardır.

Kendi eksenini etrafında dönen yüklü bir parçacık dairesel bir elektrik alanı oluşturacağından, bu akım bir manyetik alan yaratır. Bu ise, spin hareketi yapan yüklü bir taneciğin küçük bir mıknatıs gibi davranacağı ve dolayısı ile dıştan uygulanan bir manyetik alandan etkileneceği anlamına gelir.



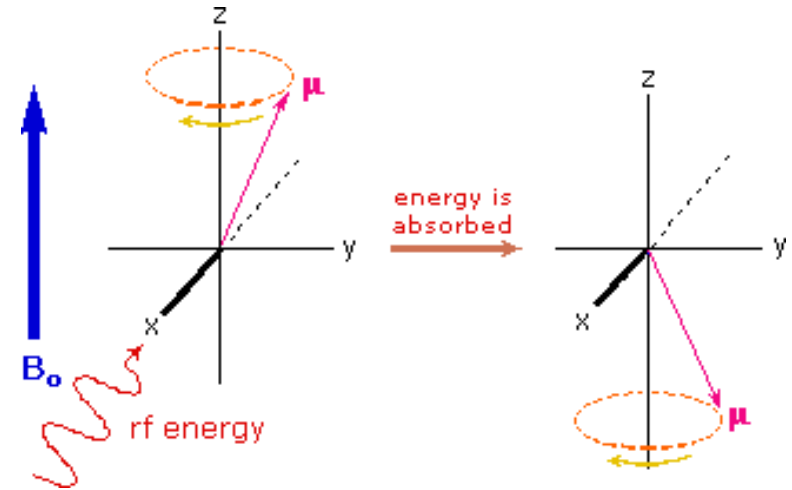
$$\nu = \frac{\mu\beta H_0}{2\pi I}$$

μ ; manyetik moment
 β ; tek bir nükleer magneton değeri ($5,0505 \times 10^{-31}$ J/G).
 H_0 ; Uygulanan manyetik alanın manyetik akı yoğunluğu (tesla veya gauss) dur.

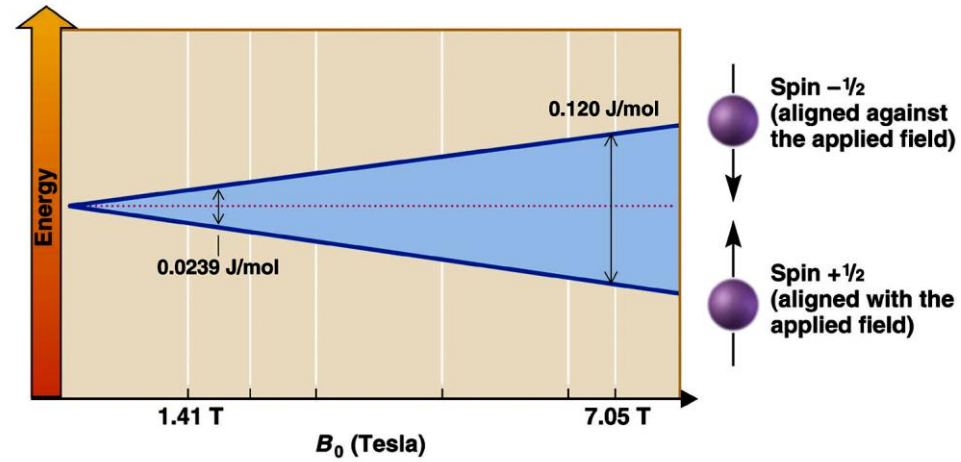


Spin kuantum sayısı $1/2$ olan bir çekirdek için manyetik alanda, $2(1/2) + 1 = 2$ enerji düzeyi oluşur. Bunlardan daha kararlı yani daha düşük enerjili olanı spin hareketi yapan çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın dışarıdan uygulanan manyetik alan ile aynı yönde olduğu duruma karşı gelir. Daha az kararlı, yani daha yüksek enerjili olan ise iki manyetik alanın birbirine ters olduğu duruma karşı gelir. İki düzey arasındaki fark kadar ($E_B - E_A$) bir enerjiyi absorplayan çekirdek, spininin dış manyetik alana ters olduğu yüksek enerjili konuma gelir.

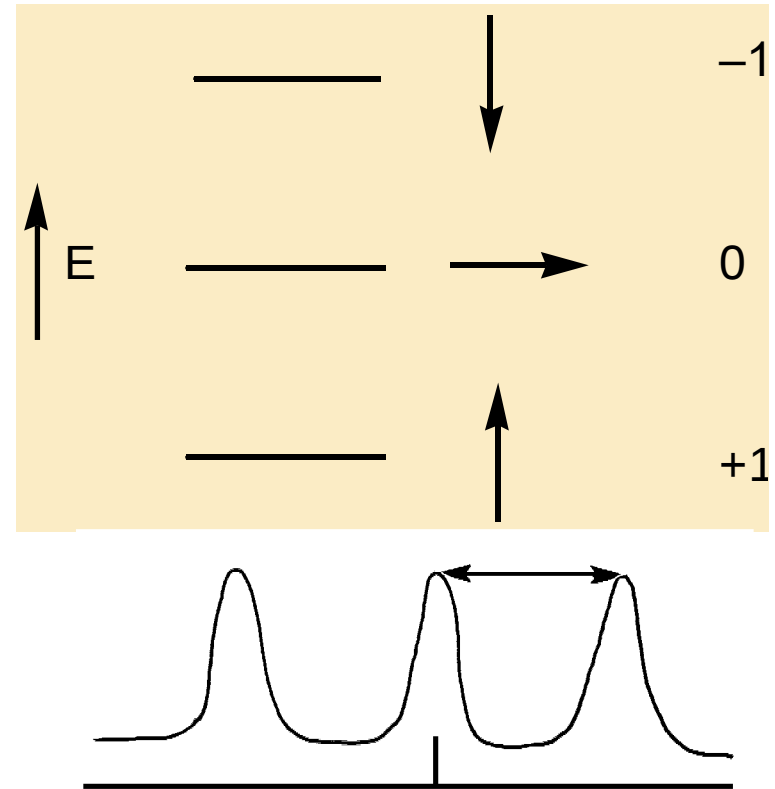
Manyetik alan içinde tutulan yüklü bir taneciğin oluşturduğu manyetik dipol, bu alan içinde **Larmor presesyonu** yapar (Spin esnasında titreşim, yalpalama). Periyodik bir hareket olan bu dönmenin frekansı (Larmor frekansı), ν , Hz cinsinden verilir.



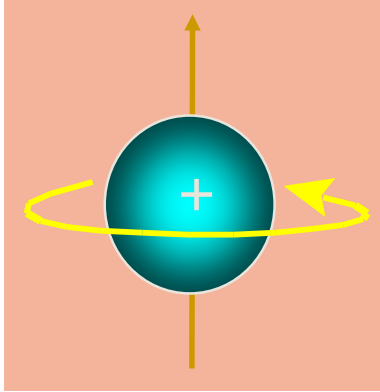
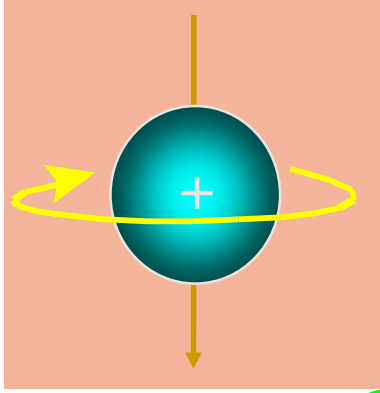
Yandaki şekilde spin kuantum sayısı $\ell=1/2$, $(2\ell +1) =2$ olan bir atomda çekirdeğe ait manyetik alanda iki tane enerji yarılması gözlenir.



Yandaki şekilde ise spin kuantum sayısı $\ell =1$, $(2\ell +1) =3$ olan atomda çekirdeğe ait 3 adet enerji yarılması ve buna bağlı alınan spektrumda 3 pik gözlenir.



Nükleer Spin Halleri arasındaki Enerji Farkı



ΔE



$\Delta E'$



Manyetik alan yokken
enerji farkı da yoktur.

Artan manyetik alan kuvveti



NMR spektroskopisi yöntemi ile en fazla incelenen çekirdek olan protonun 14092 Gauss'luk (1T= 10 000 Gauss) manyetik alanda temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine çıkarılabilmesi için absorplaması gereken enerji ve bu enerjiye karşı gelen frekans kolayca hesaplanabilir. Proton için $\mu = 2,7927$ nükleer magnetondur (proton için 1 nükleer magneton, $2,793 \mu\text{N}$ dur). (m_{ℓ_B}, m_{ℓ_A} , sırasıyla yüksek ve düşük enerjili düzeyin manyetik kuantum sayılarıdır).

$$\Delta E = \frac{\mu \beta H_0 (m_{\ell_B} - m_{\ell_A})}{\ell}$$

$$\Delta E = \frac{2,7927 \cdot (5,0505 \times 10^{-31} \text{ J/G}) \cdot (14092 \text{ G}) \cdot (1/2 - (-1/2))}{1/2} = 3,98 \times 10^{-26} \text{ J}$$

Bu enerjiye karşı gelen frekans ise:

$$\Delta E = h\nu = 3,98 \times 10^{-26} \text{ J} = (6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s}) \cdot \nu \implies \nu = 6,00 \times 10^7 \text{ s}^{-1} = 60,0 \text{ MHz}$$

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

Manyetik alan içinde, ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmeden önce yüksek enerji düzeyindeki çekirdeklerin düşük enerji düzeyindeki çekirdeklere oranı Boltzmann dağılım yasası ile bulunabildiğini söylemiştik. Benzer bir şekilde bu oran, 25°C da ve 14092 G'luk manyetik akı yoğunluğunda hidrojen çekirdekleri için hesaplanırsa,

$\mu = 2,7927$ nükleer magneton,

$\beta = 5,050510^{-31}$ J/G,

$\ell = \frac{1}{2}$ ve

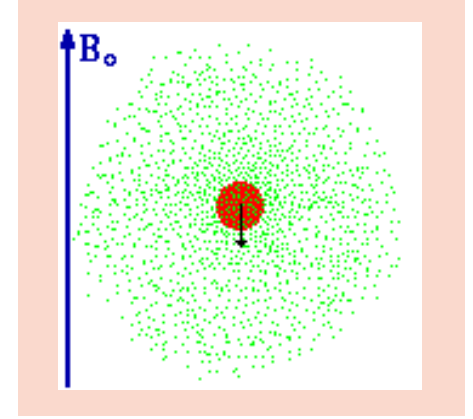
$k = 1,381 \times 10^{-23}$ J/K değerleri için,

$$\frac{NB}{NA} = e^{\frac{-\mu\beta H_o}{kT}} = 0.99999, \text{ bulunur.}$$

Görüldüğü gibi ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmeden önce bile iki enerji düzeyindeki dağılım hemen hemen aynıdır. Bu oranın 1,00000 e eşit olması ile sistem doygunluğa ulaşır ve artık ışık absorplamaz.

Kimyasal Kayma

Her bir çekirdek için ayrı bir rezonans frekansının kullanılması gereklidir. Bu yüzden NMR spektrometreleri bir veya birkaç çekirdeğin incelenmesi için tasarlanmıştır. Kimyada karşılaşılan maddelerin çok büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan yöntemin önce protonlar için incelenmesi uygun olur. Protonun $1/2$ olan spin değeri nedeniyle manyetik alan içinde tutulduğunda iki spin enerji düzeyi oluşur. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden, NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek mümkündür. Ancak, yöntemin gücü bu kadarla kısıtlı değildir. Buraya kadar çekirdeklerin manyetik rezonansları tartışılırken, bunların atomlarda elektronlarla beraber olduğu düşünülmedi. Bu elektronların etkisinde olmayan yalın bir çekirdeğin maruz kaldığı dış manyetik alan değeri ile elektron bulutuyla sarılı bir çekirdeğin hissettiği dış manyetik alan değeri farklıdır. Çekirdeği saran elektron bulutunun dıştan uygulanan manyetik alan içindeki hareketi sonucu bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltır. Bu nedenle, elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi için dıştan uygulanan alan değerini biraz daha arttırmak gereklidir. Elektronların bu etkisine perdeleme etkisi denir. Elektronların çekirdeği dış manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği, o çekirdeğin maruz kaldığı elektron yoğunluğuna bağlıdır ve (σ ile gösterilen) perdeleme sabiti ile verilir:



Atom manyetik alana maruz kaldığında elektronları uygulanan manyetik alan yönünde veya ters yönde hareket eder, çekirdek ise manyetik alana zıt yönelir.

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

eşitliğine göre dıştan uygulanan H_o manyetik alan şiddetinin σ kadar olan bir kesri, elektron perdelemesi nedeniyle çekirdek tarafından hissedilmemektedir. Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğu için C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeği, O-H bağındaki hidrojen atomu çekirdeğine göre daha fazla bir 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 uygulanmalıdır. Böylece, manyetik alan taraması sırasında CH_3OH gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri oluştururlar.

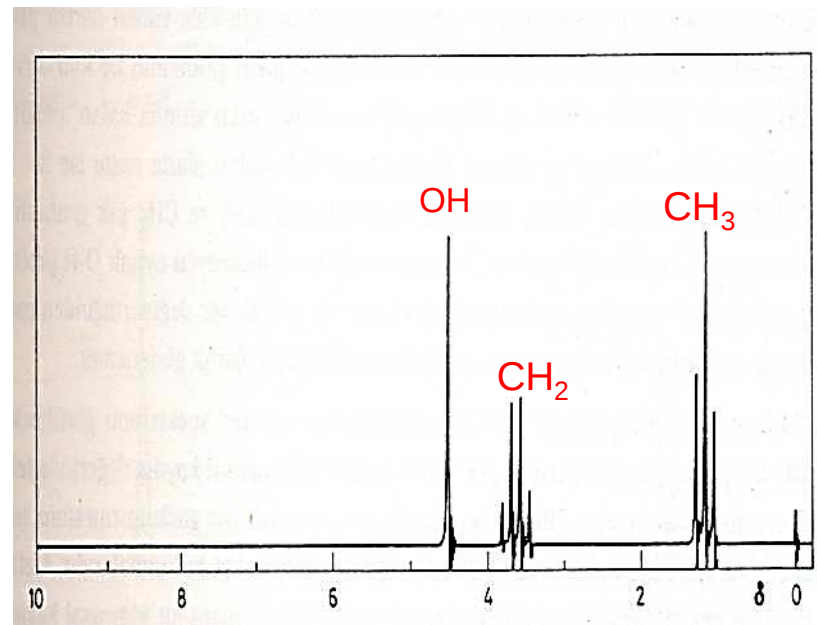
Ayrıca CH_3OH molekülünde üç tane C-H türü ve bir tane O-H türü proton olduğundan, elde edilecek C-H NMR piki, O-H NMR pikine oranla üç kat daha şiddetli olarak gözlenir.

$$\delta = (\nu - \nu_{\text{REF}}) \times 10^6 / \nu_{\text{spektr}}$$

Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine kimyasal kayma adı verilir. Kimyasal kaymanın hangi ölçüde ortaya çıkacağını, molekülde bulunan π elektronlarının manyetik alan varlığında yaptığı hareketler sonucu oluşan manyetik alanın yönünü de etkiler.

Bağıl pik şiddetleri

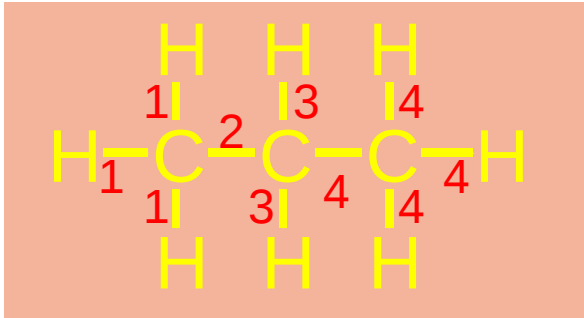
0					1												
1					1		1										
2					1		2		1								
3					1		3		3		1						
4					1		4		6		4		1				
5					1		5		10		10		5		1		
6					1		6		15		20		15		6		1



CH₃-CH₂-OH molekülünün NMR spektrumu

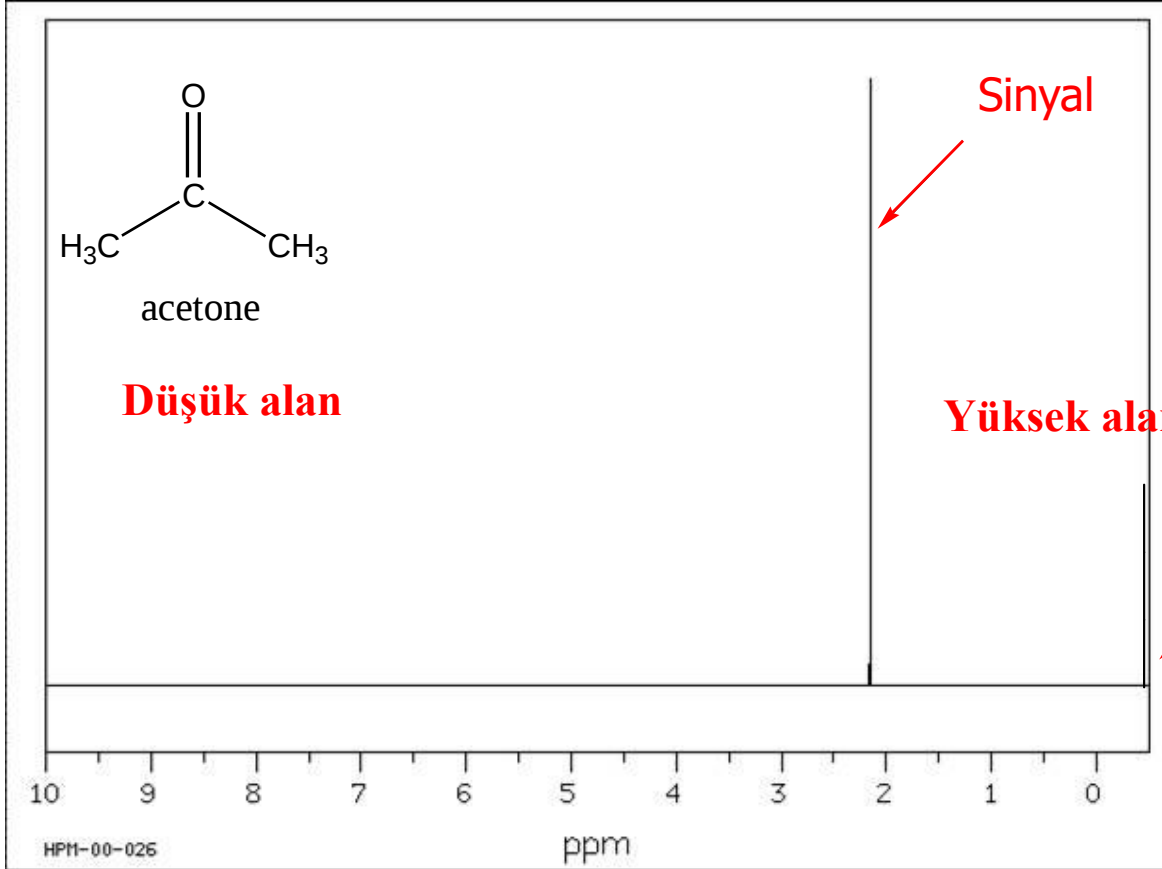
Çekirdeklerin spin enerji düzeyleri bu çekirdeklere komşu ve spini olan başka çekirdekler tarafından değişikliğe uğratılır. Manyetik ve kimyasal çevre yönünden eşdeğer çekirdekler birbirinin NMR hatlarını etkilemez. Spin-spin etkileşmesi sonucu belli bir çekirdeğin NMR hattı, ℓ spin değerine sahip n tane komşu (en fazla 3 bağ uzaklıktaki) çekirdek tarafından $(2n\ell + 1)$ kısma yarılır ve bu hat yarılmasına *spin-spin yarılması* denir. OH bağındaki H çekirdeği hareketli olduğu için komşu çekirdeklerden etkilenmez. İki komşu eşdeğer H arasında kalan H ler, komşu H sayılarının toplamının 1 fazlasına yarılır. Komşu H ler eşdeğer değilse komşu H sayısı toplamının 2 katına yarılır. Bu spin-spin yarılmasının miktarı, J ile gösterilen ve birimi Hz olan *spin-spin yarılma sabiti* ile belirlenir. Buradaki n değeri proton spinini etkileyen eşdeğer ve $\ell = 1/2$ spinine sahip çekirdeklerin sayısıdır. Buna göre piklerin şiddet oranları yukarıda görülen Pascal üçgeninden bulunabilir.

propan (C_3H_8)



Birbirine 3 bağa kadar yaklaşık H çekirdekleri birbirini etkiler

Asetonun ^1H NMR spektrumu



TMS

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$

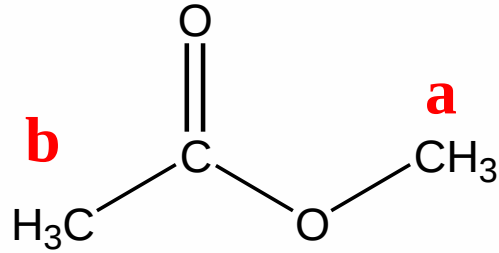
TMS nin elektron yoğunluğu çok fazla olduğundan (perdeleme çok fazla) referans kabul edilir. Çok düşük derişimlerde bile pik şiddeti büyüktür)

Kimyasal kayma $\delta = \frac{\text{Sinyalin frekansı} - \text{TMS nin frekansı}(\text{Hz})}{\text{Spektrometrede kullanılan radyodalga frekansı}(\text{Hz})} \cdot 10^6$

Spektrometrede kullanılan radyodalga frekansı(Hz)

Metil Asetatın ^1H NMR spektrumu

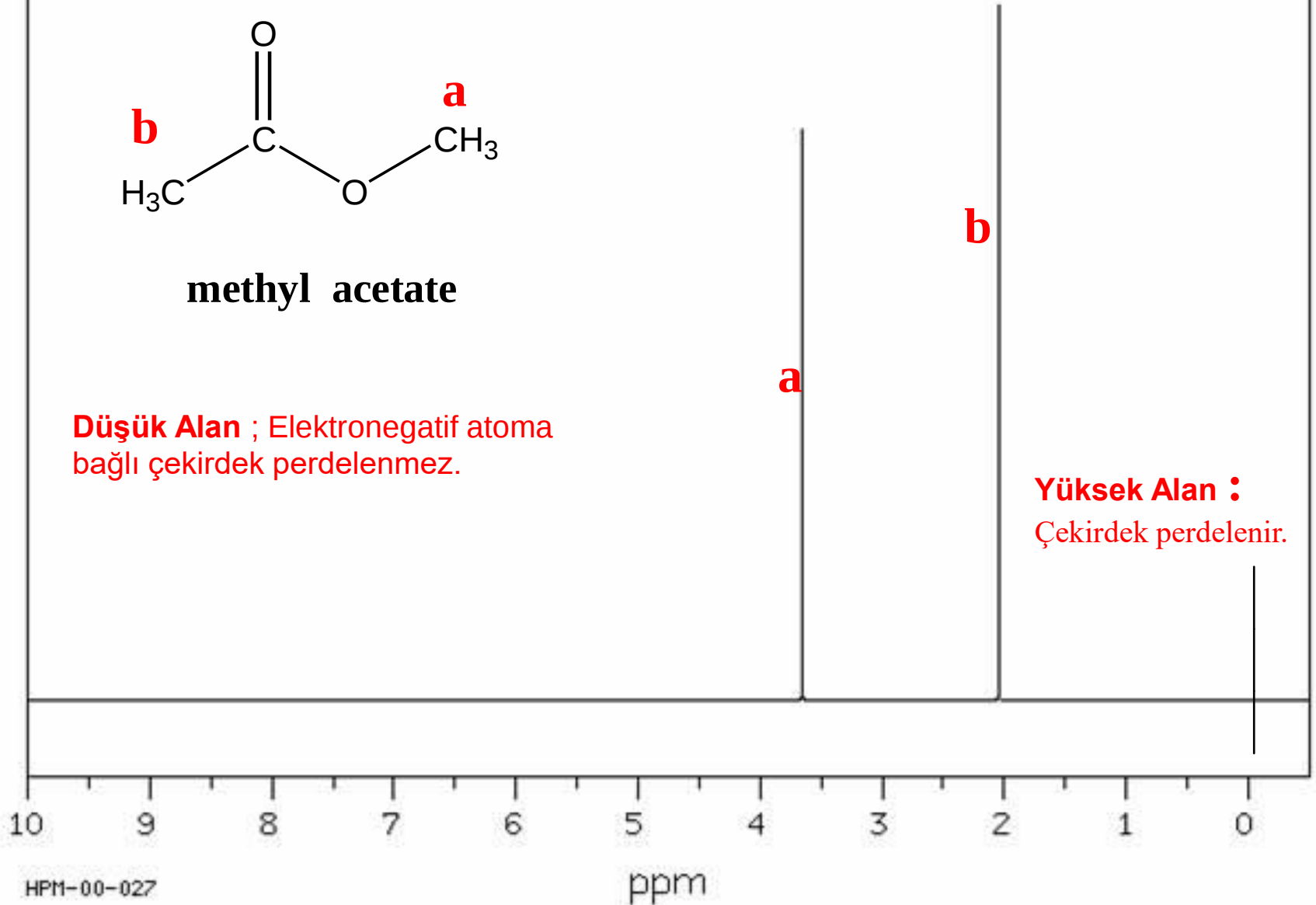
2 farklı sinyal / 2 tip hidrojen



methyl acetate

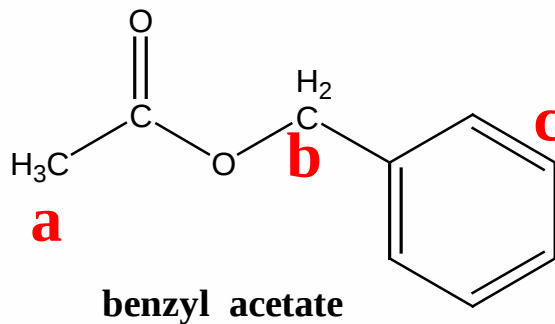
Düşük Alan ; Elektronegatif atoma bağlı çekirdek perdelenmez.

Yüksek Alan :
Çekirdek perdelenir.



^1H NMR – 3 sinyal, 3 tip hidrojen

Pikin Integral değeri, H sayısı hakkında bilgi verir.



Yüksek alan-perdelenir

5

2

3

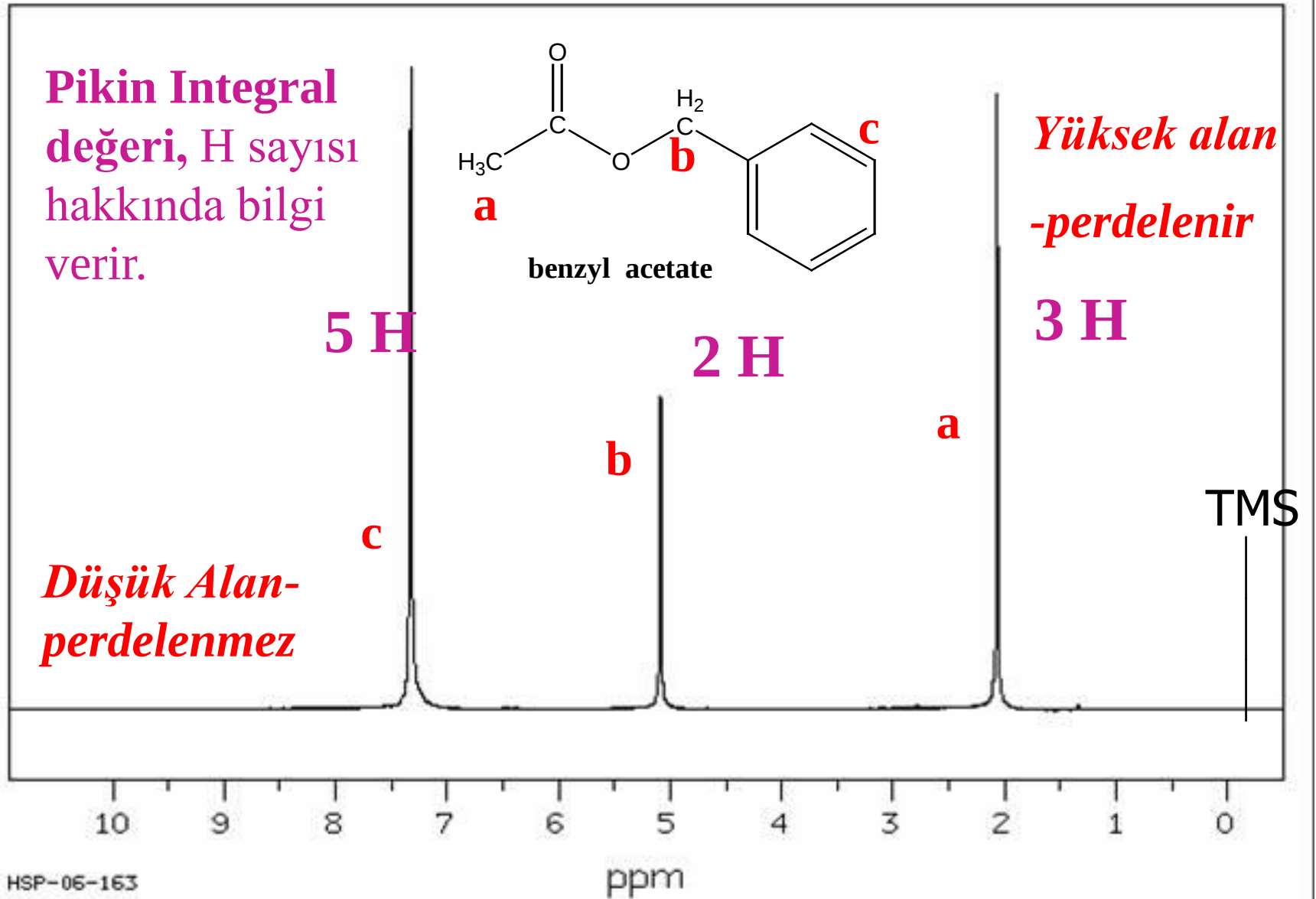
TMS

Düşük Alan-perdelenmez

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

ppm

^1H NMR – 3 sinyal, 3 tip hidrojen



$n \ (l = 1/2)$

Bağıl pik şiddetleri

0

1

1

1

1

2

1

2

1

3

1

3

3

1

4

1

4

6

4

1

5

1

5

10

10

5

1

6

1

6

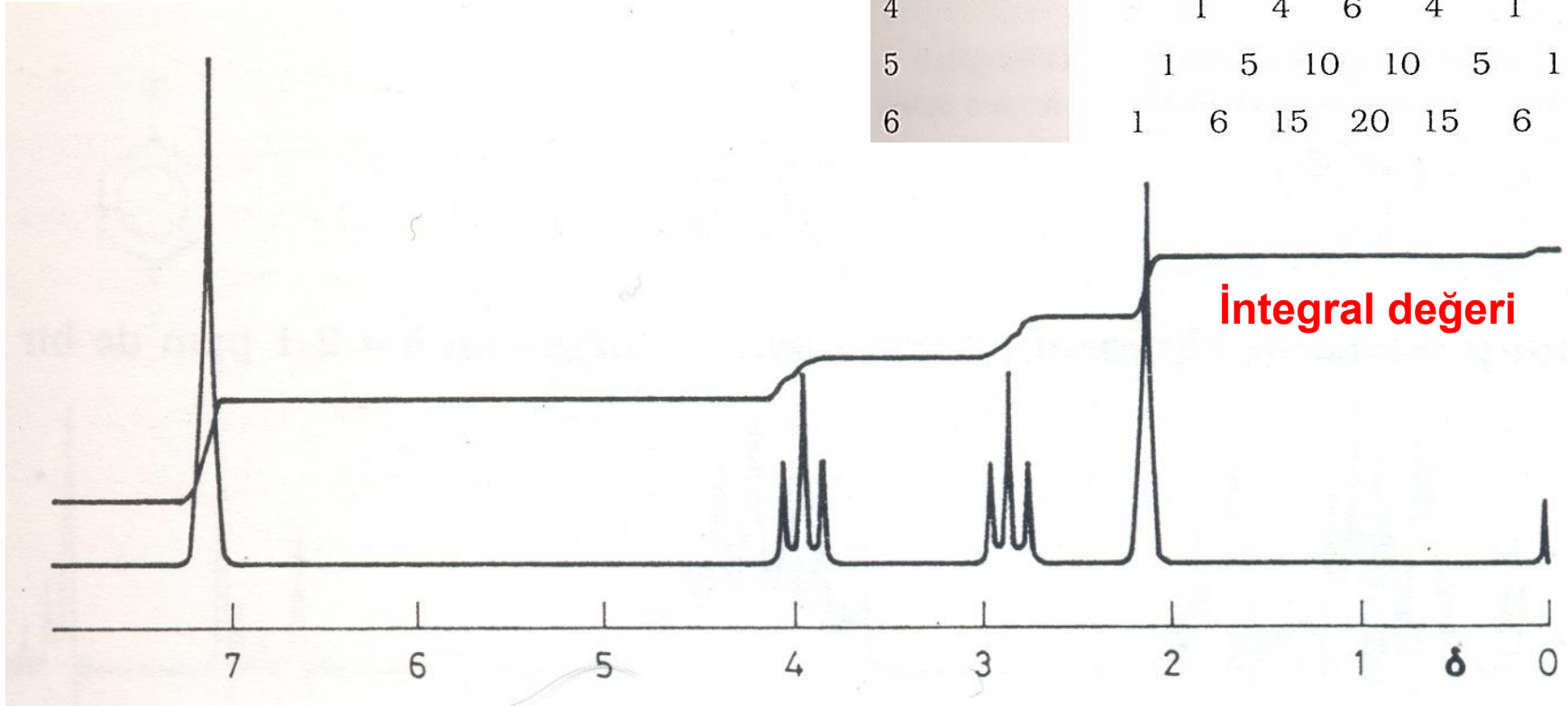
15

20

15

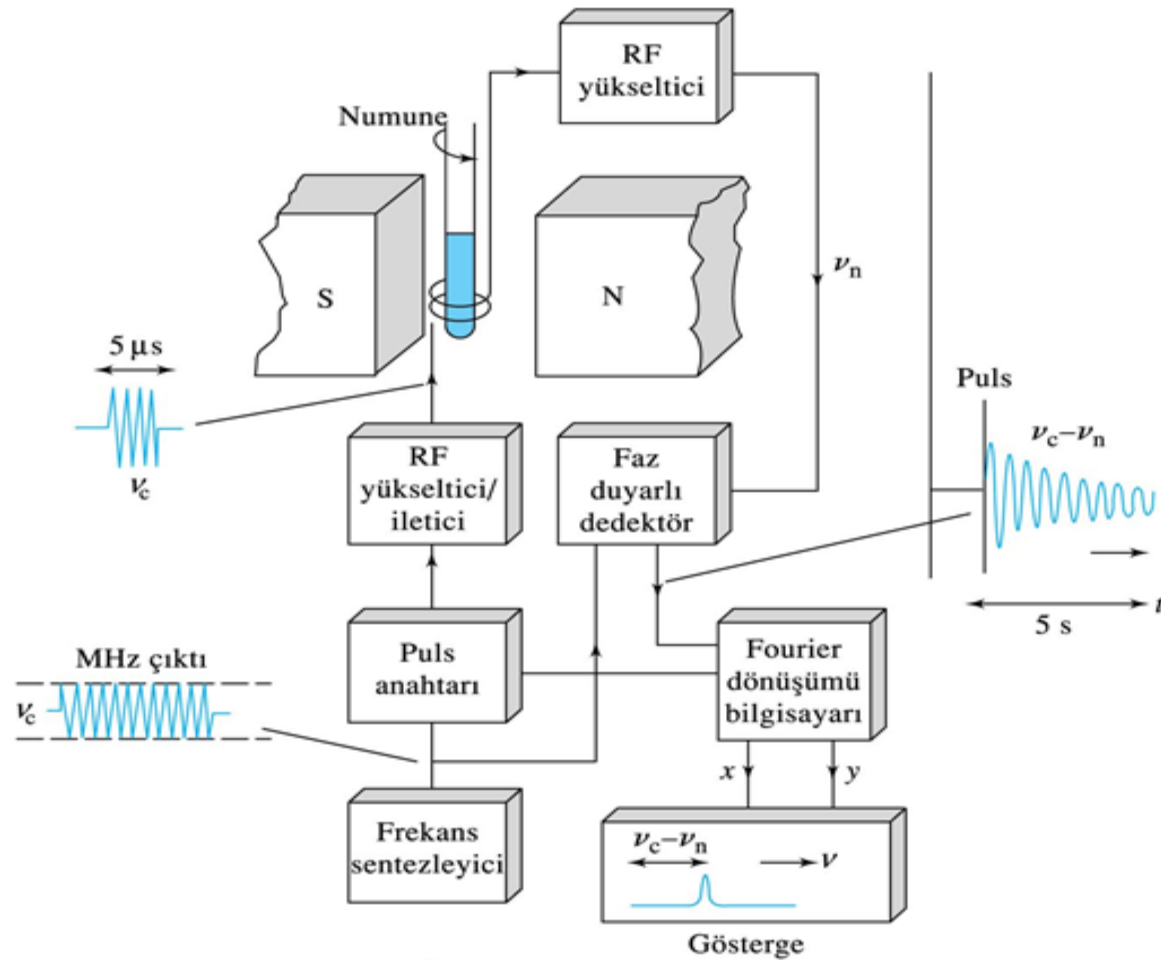
6

1



$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$ molekülünün ^1H NMR spektrumu

NMR spektrometreleri



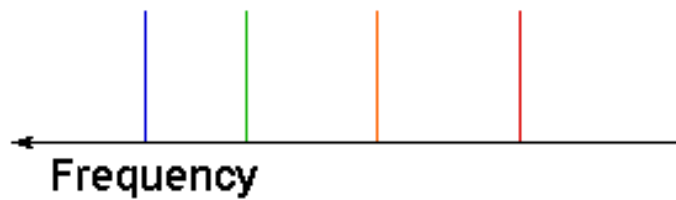
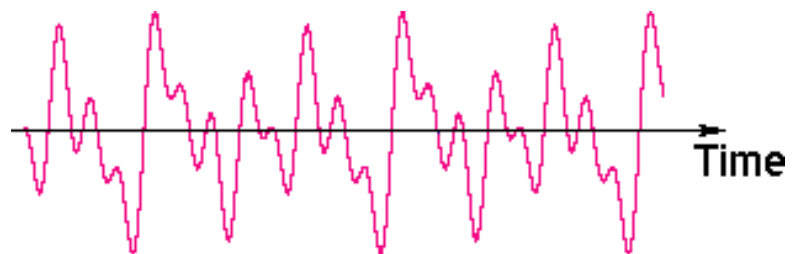
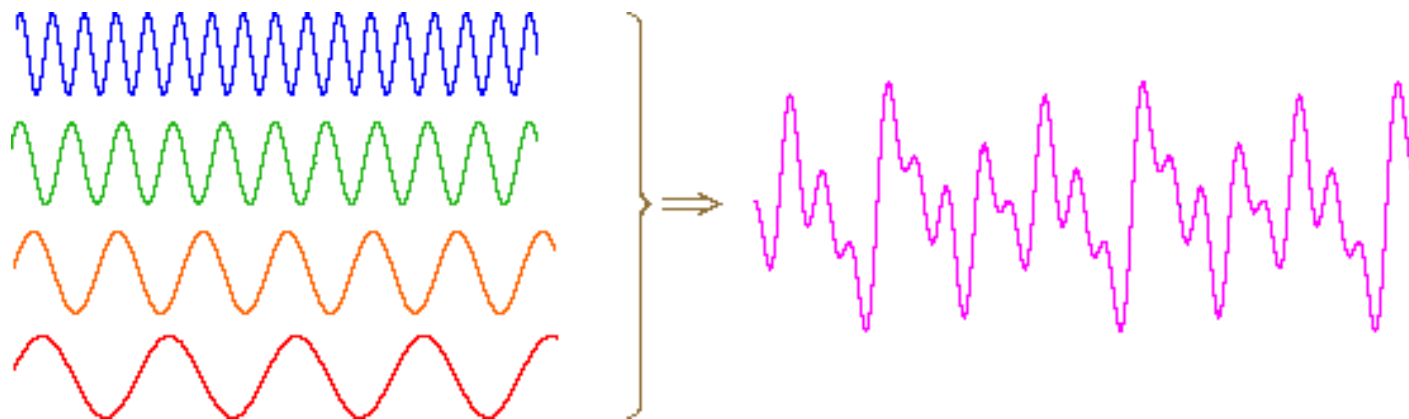
Bir FT-NMR spektrometrenin blok diyagramı



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 uyarmadan 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.



Analitik Uygulamalar

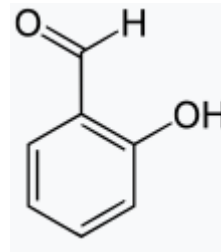
^1H -NMR için 20-50 mg kütlesindeki örnek 0,5 mL çözücünde çözülerek 15 cm uzunluğunda ve 0,5 cm çapında bir tüp içinde manyetik alana yerleştirilir. NMR spektrumları daha çok saf haldeki bileşiklerin nitel analizinde ve yapılarının belirlenmesinde kullanılır. Nitel analizde kimyasal kayma değerleri tablolaradaki değerlerle karşılaştırılır. Ayrıca spin-spin yarıma sabitleri ve piklerin altındaki alan değerleri kullanılarak nitel analiz gerçekleştirilir. Elde edilen spektrumlar şüphelenilen maddenin kataloglardaki spektrumu ile de karşılaştırılır. Ayrıca IR, Raman kütle, UV ve GB spektrumlarının ve kaynama noktası, erime noktası ve kapalı formül gibi bilgilerin değerlendirilmesi de nitel analizi kolaylaştırır.

NMR spektroskopisi ile nicel analiz de gerçekleştirilebilir. Ancak yöntem bu amaçla kullanılırken duyarlılığın çok az olduğu bilinmelidir. NMR spektroskopisi örneği tahrip etmeyen bir yöntemdir. Bu yöntemle bazı karışımların nicel analizi de yapılabilir. Bunun için karışımdaki bileşenlerin birbiri ile çakışmayan piklerinden yararlanılır. Nicel analiz için çoğu kez derişimi bilinen bir iç standart maddesi kullanılır. İç standart maddesinin hem örneğe hem de kalibrasyon doğrusunu oluşturmakta kullanılan standart çözeltilere aynı miktarda eklenmesi gerekir.

NMR yöntemi ile maddeler genellikle çözelti içinde incelenir. Maddenin çözücü içinde yaklaşık %10 kadar çözünebilmesi gereklidir. Çözücüler, proton içermeyen türdendir. Bunlar arasında karbontetraklorür (CCl_4), karbon disülfür (CS_2), döterokloroform (CDCl_3) döterobenzen (C_6D_6), hekzadöterodimetilsulfoksit ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), hekzadöteroaseton ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) sayılabilir. Bu çözücülerin polarlık dereceleri birbirinden oldukça farklı olduğundan bir maddenin bir çözücüde elde edilen spektrumu başka bir çözücüde elde edilene göre bazı küçük değişiklikler gösterebilir. Bu nedenle spektrumun hangi çözücü kullanılarak elde edildiğinin belirtilmesi gerekir. Örneğin CHCl_3 molekülündeki proton için sikloheksan çözücüsünde $\delta = 7.3$ ppm, benzen çözücüsünde ise $\delta = 6.74$ ppm kimyasal kayma değerleri ölçülür. Burada benzen kloroforma karşı Lewis bazı olarak etki göstermekte ve bu yüzden perdeleme derecesi artmaktadır.

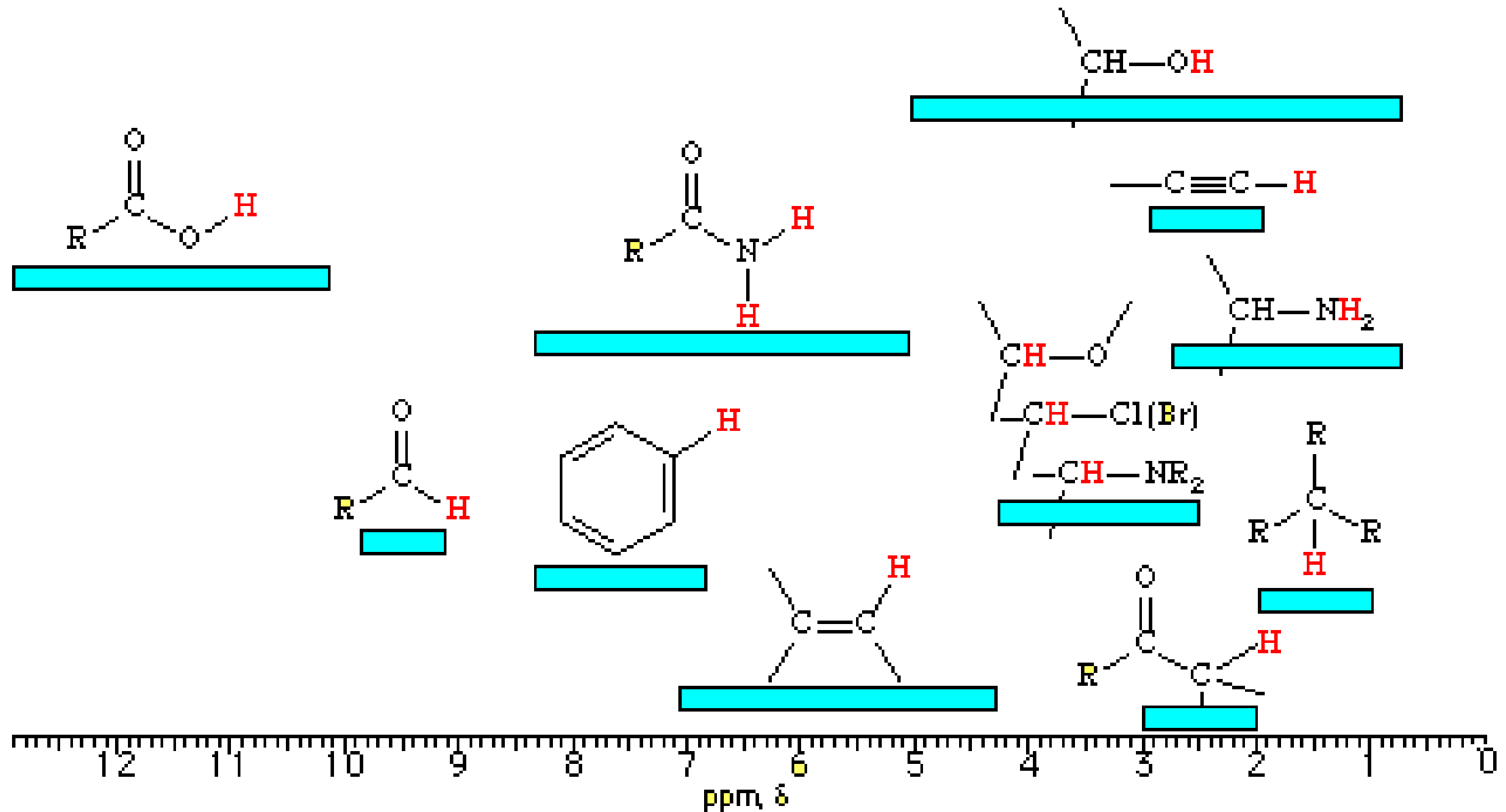
NH, SH ve OH protonlarına ait NMR sinyalleri kullanılan çözücünün polarlık derecesinden çok önemli ölçüde etkilenirler. Bu etkileşme, çözücü ile bu grupların yaptığı hidrojen bağlarından ötürüdür. Hidrojen bağının etkisi aynı çözücü ile çalışıldığında maddenin derişimi değiştirilerek de görülebilir.

- Örneğin; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ bileşiğinin OH protonuna ait NMR piki bu madde CCl_4 çözücüsü içinde çözünmüştse $\delta = 2.3$ ppm değerinde saf sıvı halinde iken ise $\delta = 5$ ppm değerinde gözlenir. Saf halde alkol moleküllerinin arasında hidrojen bağlarının oluşması sonucu bu protonun hissettiği elektron yoğunluğu azalır yani daha az perdelenir ve bu yüzden kimyasal kayma değeri artar. Sıcaklığın arttırılması ile hidrojen bağları bozulacağından bu tür protonlara ait NMR sinyali daha küçük kimyasal kayma değerlerinde gözlenir. Molekül içi türden hidrojen bağları ise sıcaklık ve derişim değişikliklerinden az etkilendiği için bu tür bağlardaki protonların NMR sinyali sıcaklığa ve derişime bağlı değildir.
- Örneğin; salisilaldehitin OH protonunun CCl_4 çözeltisindeki kimyasal kayma değeri $\delta = 10,9$ ppm olup bu madde saf halde iken elde edilen kimyasal kayma değeri $\delta = 11,2$ ppm dir.



- Karmaşık bir NMR spektrumunu basitleştirmenin yani birbirine çok yakın çıkan pik gruplarını birbirinden daha belirgin olarak ayırmanın daha basit bir yolu örneğe *kimyasal kayma reaktifi* adı verilen para manyetik Eu(III) kompleksini eklemektir.
- Bu maddenin varlığında bazı organik bileşiklerin NMR pikleri daha büyük kimyasal kayma değerlerine kayar ve birbirinden iyice ayrılır. Bu yolla elde edilen kaymalar 20 ppm kadar olabilir. Bu yöntemin başarılı olabilmesi için organik molekülde bağlanmaya katılmamış elektronların bulunması gereklidir. Bu nedenle bu yönteme aminler, alkoller, ketonlar, Aldehitler, eterler, esterler ve nitrillerde başvurulabilir.

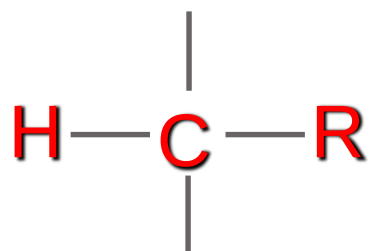
Çeşitli fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma aralıkları



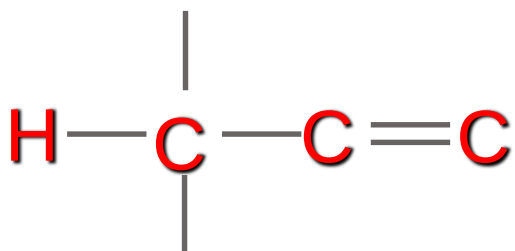
Çeşitli fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma değerleri

proton tipi

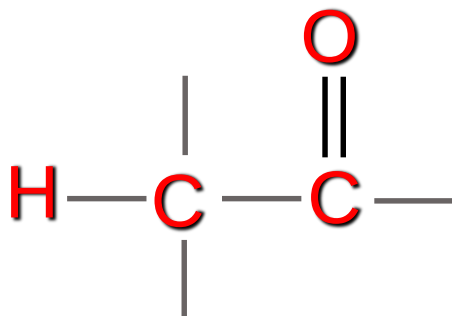
Kimyasal kayma (δ),
ppm



0,9-1,8



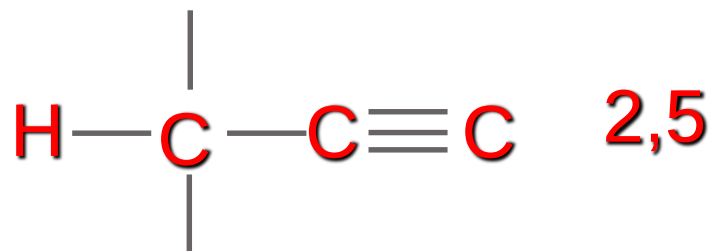
1,6-2,6



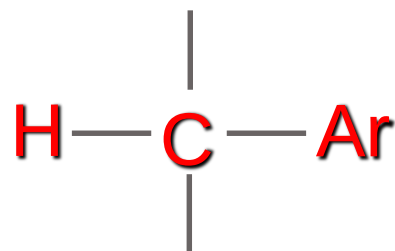
2,1-2,5

proton tipi

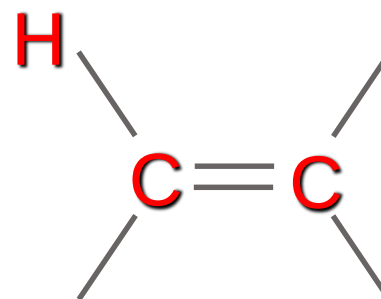
Kimyasal kayma (δ),
ppm



2,5



2,3-2,8



4,5-6,5

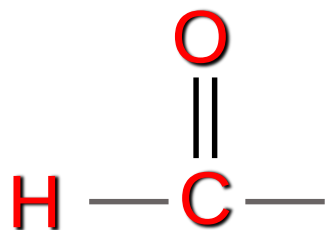
Çeşitli fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma değerleri

proton tipi

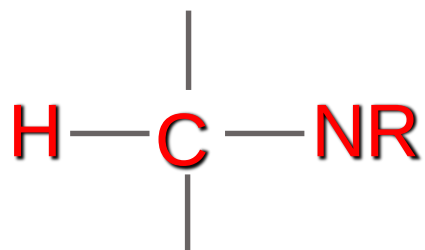
Kimyasal kayma (δ),
ppm



6,5-8,5

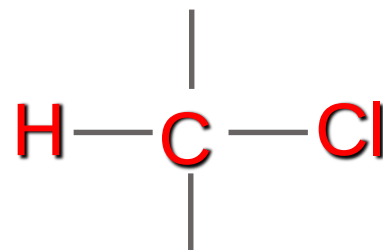


9-10

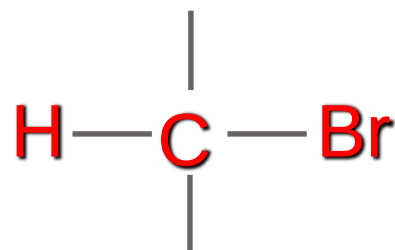


2,2-2,9

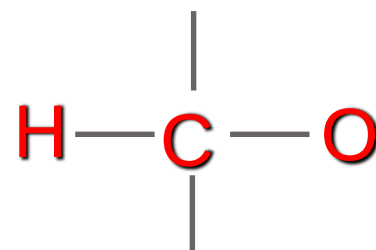
Kimyasal kayma (δ),
ppm



3,1-4,1



2,7-4,1



3,3-3,7

Çeşitli fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma değerleri

proton tipi

Kimyasal kayma (δ),
ppm



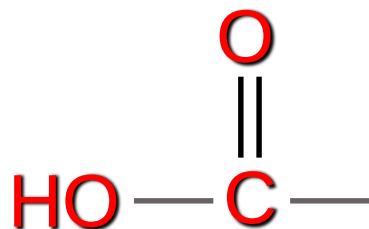
1-3



0,5-5

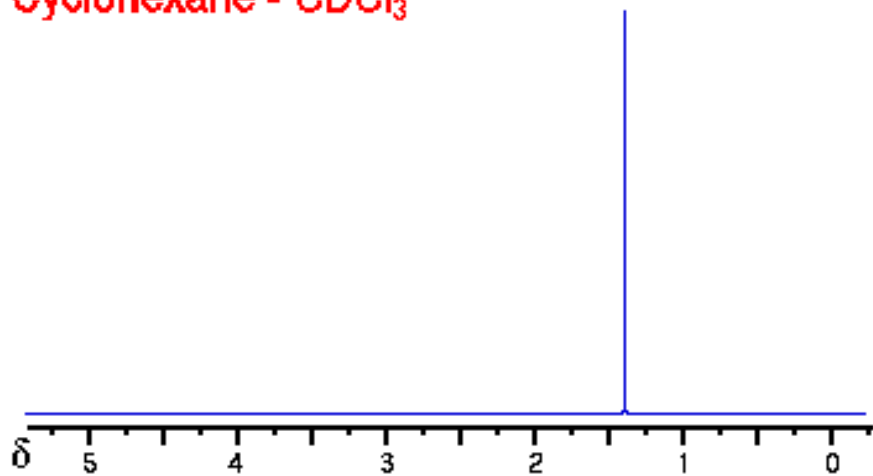


6-8

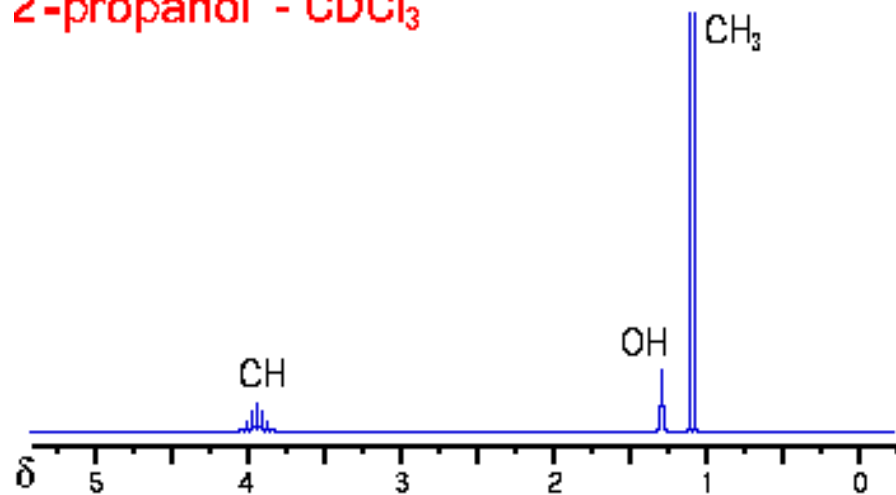


10-13

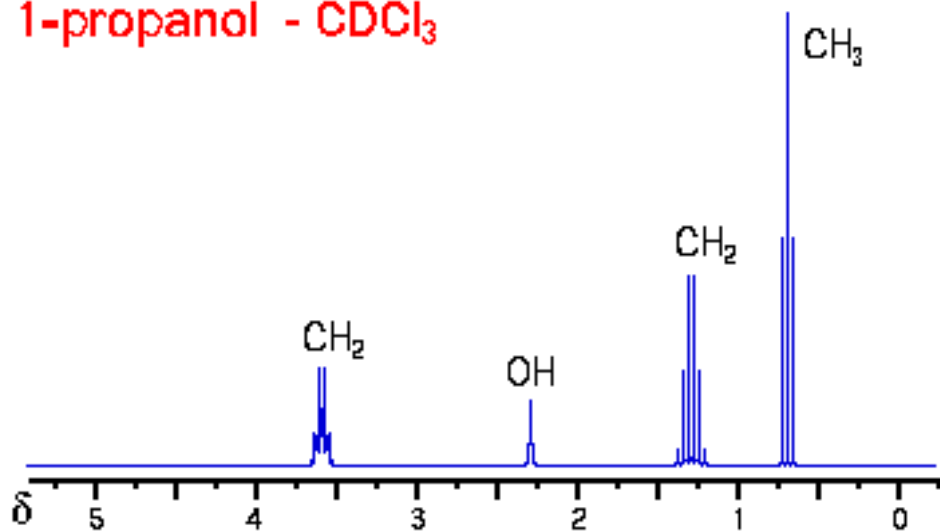
Cyclohexane - CDCl_3



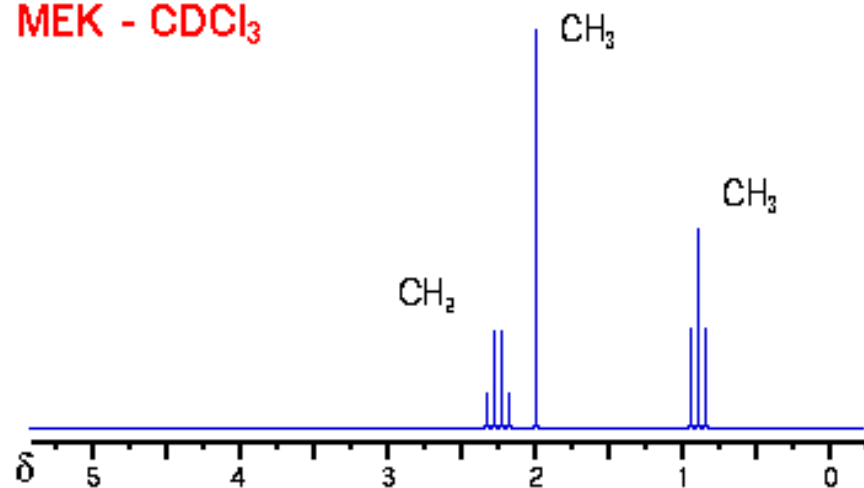
2-propanol - CDCl_3



1-propanol - CDCl_3

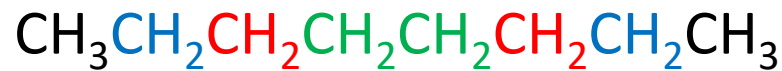


MEK - CDCl_3



Manyetik Alan Etkisi

Yüksek manyetik alanda, NMR piklerinin ayrılması daha iyi gerçekleşir. Bu ayrım, dışarıdan uygulanan alan gücüyle doğru oranlıdır. Örneğin, oktan için aşağıda farklı renklerle gösterilen 4 farklı sey halinde hidrojen atomları gösterilmiştir:

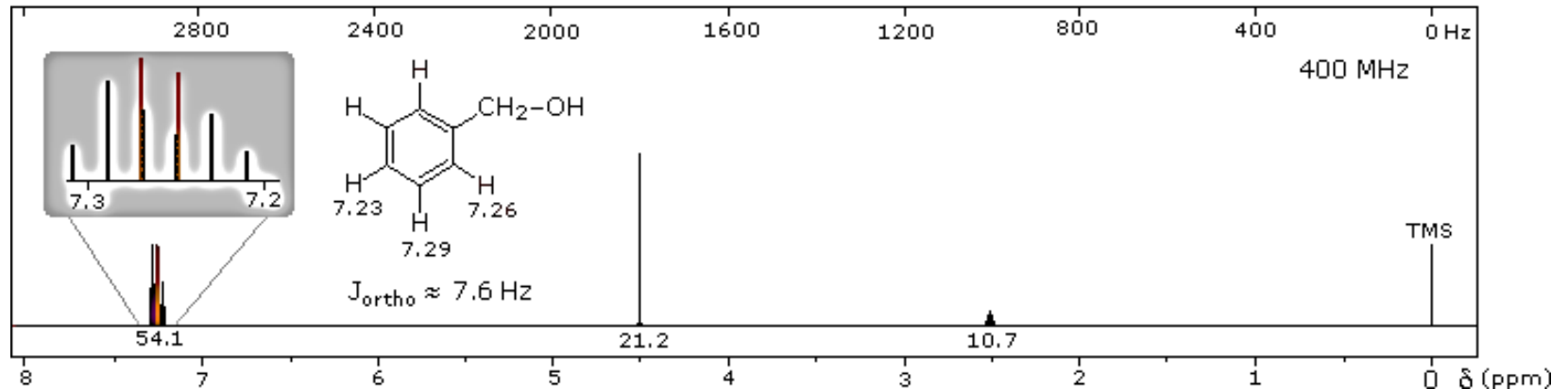
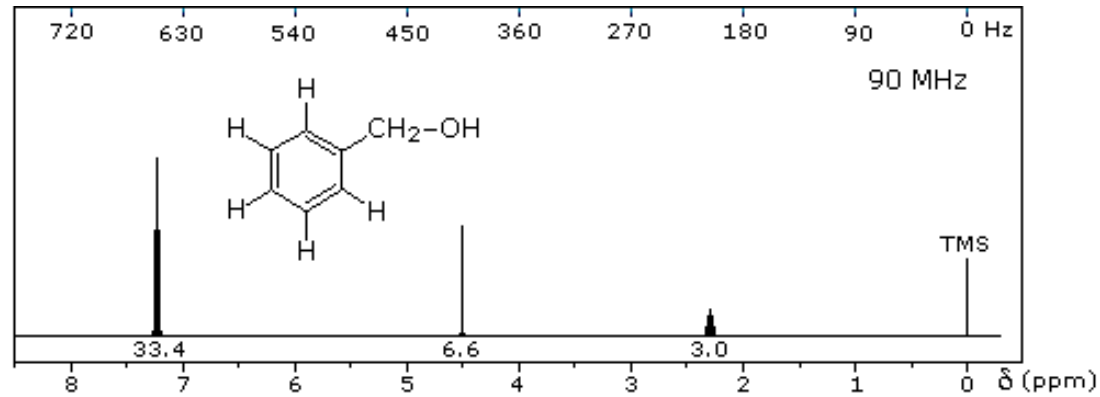


Metil hidrojenleri (siyah), metilen hidrojenlerine (mavi) göre daha küçük bir kaymaya sahiptir. Bu sayede metil grupları kolayca ayrılır. Ancak, 90 MHz lik bir spektrometre için mavi, kırmızı ve yeşil metilen hidrojenleri birbirinden ayır edilemez. Dolayısıyla, oktan için 90 Mhz lik bir NMR spektrometresi cihazı için δ 0,9 ppm de 6 tane hidrojene ait deforme olmuş bir triplet ve δ 1,2 ppm de 12 tane metilen hidrojeni için güçlü ve yayvan bir singlet elde edilir.

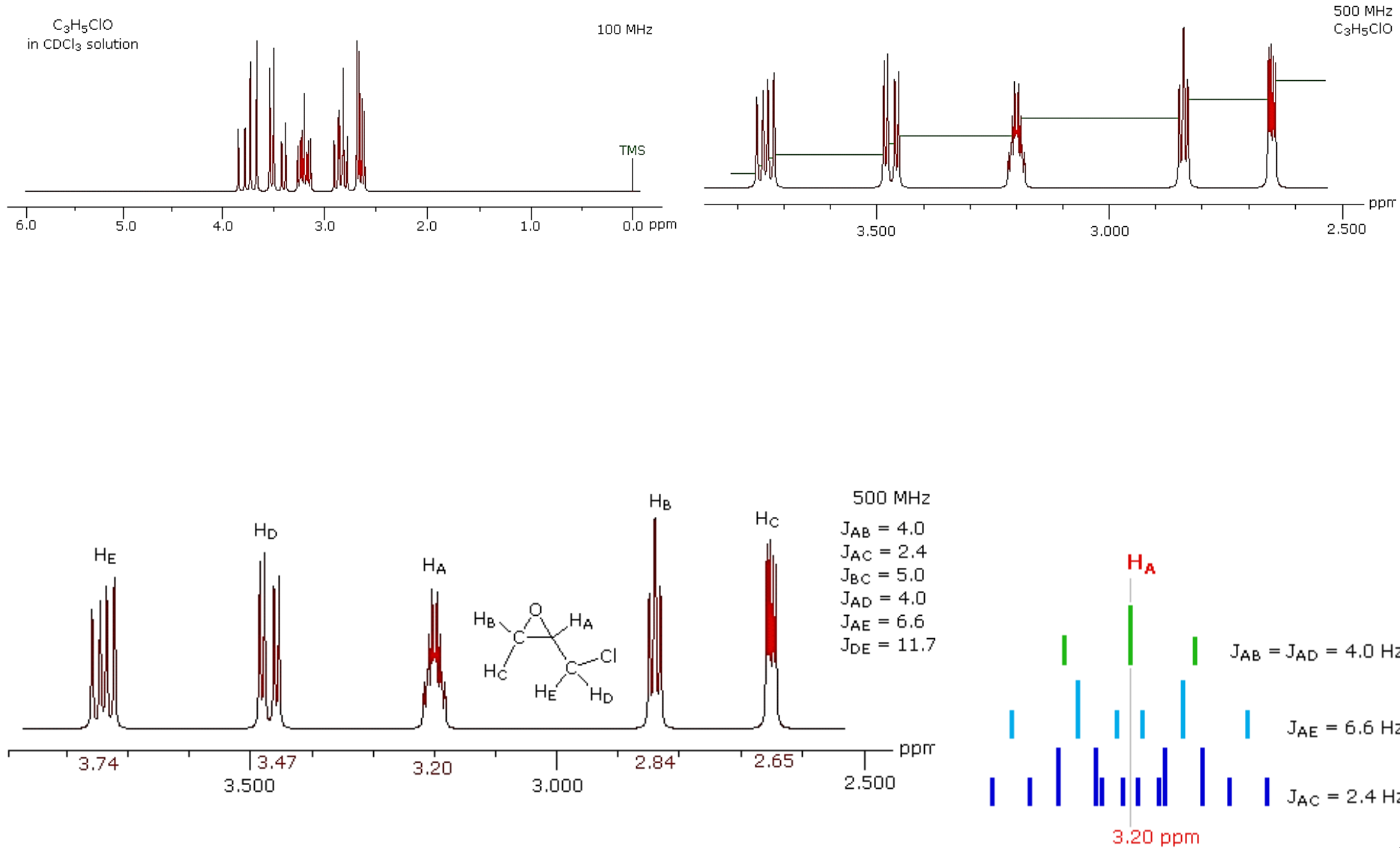
Benzer bir durum alkil süstitüe benzen halkasındaki hidrojenler için de söz konusudur ve düşük alan gücüne sahip bir spektrometre ile birbirinden ayrılması mümkün olmamaktadır.

Spektrumlara Manyetik Alan Etkisi

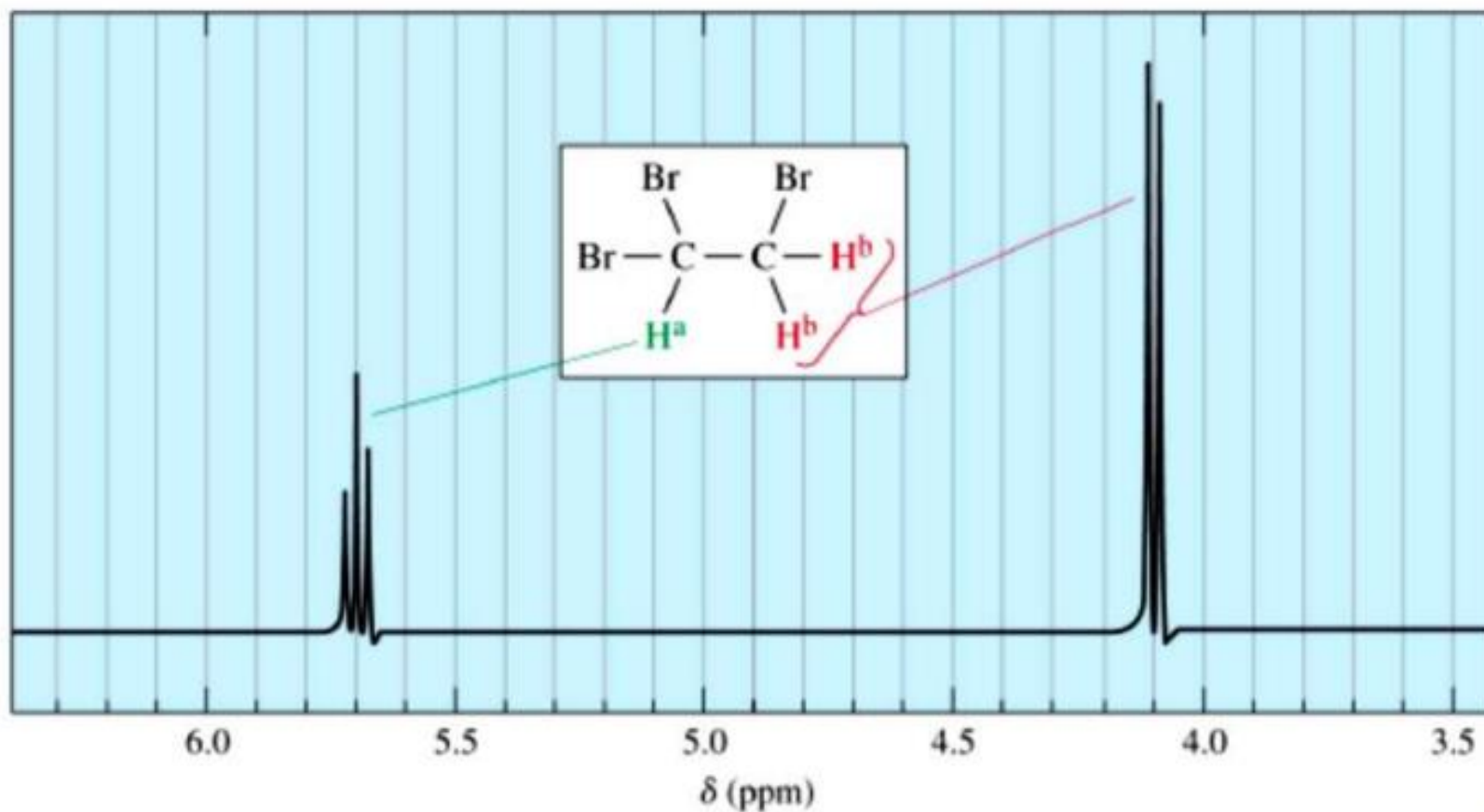
Benzer bir örnek, benzyl alkolün 90 Mhz de alınan spektrumu için verelim. Kloroform-d de alınan bu spektrum aşağıda gösterilmektedir. Aynı çözelti, 400 Mhz lik bir cihazda alındığında, benzen hidrojenlerinin bir birinden ayrıldığı görülmektedir.



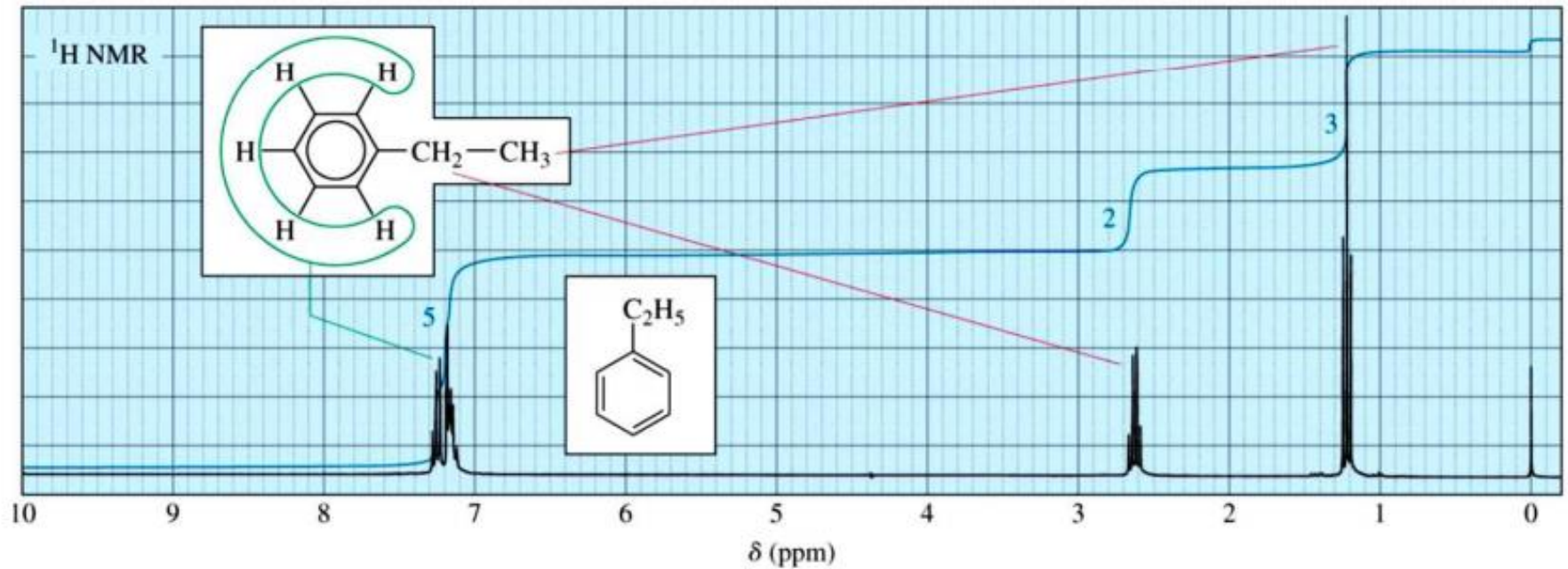
Örnek; Spektrumlara Manyetik Alan Etkisi



Örnek: 1,1,2-tribromoetan



Örnek: Etil benzen



3-metil-2-bütanon

