

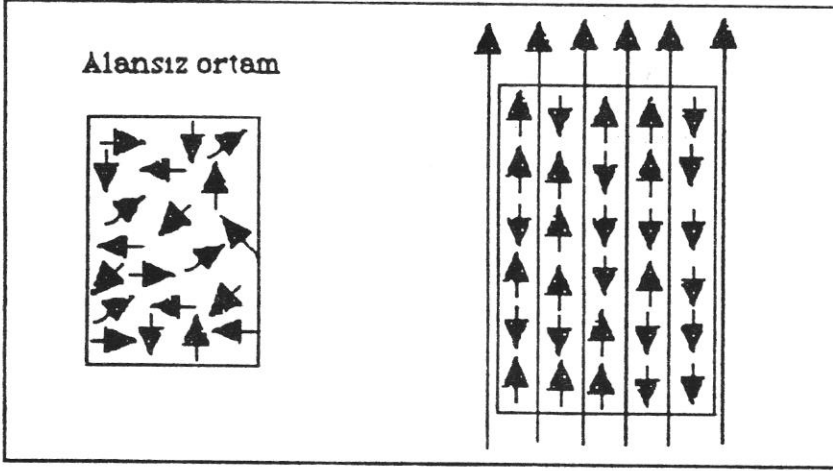
DENEY 14: NÜKLEER MANYETİK REZONANS (¹H NMR)

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi bir tür absorpsiyon spektroskopisi yöntemidir. Madde kendi karakteristik özelliğine bağlı olarak belirli frekans aralığında elektromanyetik ışımayı absorplar. Bu absorpsiyon, moleküldeki belirli bir çekirdeğin fonksiyonudur. Absorpsiyon piklerinin frekanslarının pik şiddetine göre grafiği NMR spektrumunu oluşturur.

NMR tek başına kullanıldığında IR ve UV spektrumlarına göre daha ayrıntılı bilgi verir. Kütle spektrumu ile birlikte kullanıldığında ise molekülün hidrokarbon yapısını verebilir. NMR yöntemiyle 60'ın üzerinde değişik element gözlenmiştir. Bazı elementlerin birden fazla izotoplarında da NMR yöntemi için gerekli özellikler bulunmaktadır, fakat bunlardan yalnızca çok az bir bölümü kimyasal problemlere uygulanabilecek güçte bir manyetik çekirdeğe sahiptir.

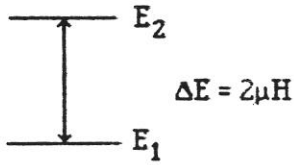
Proton, nötron ve elektron gibi atomları oluşturan parçacıklar bir eksen etrafında döndüklerinden açısal moment oluştururlar. Eğer bir çekirdekte proton ve nötronların sayısı çift ise bu parçacıkların spinleri birleşir, yani bir nükleon bir yönde dönüyorsa diğeri aksi yönde döner ve çekirdek toplam net bir dönüşüm göstermez. bu tür çekirdeklerin spin kuantum sayıları (I) sıfırdır. (¹²C, ¹⁶O... gibi) $I \neq 0$ olan bütün çekirdekler manyetik özellik gösterirler. Ancak $I = 1/2$ olduğunda çekirdekler küresel yük dağılımına sahiptir ve NMR ile çalışma açısından en uygundur. (örnek: ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P... gibi)

Manyetik alanın yokluğunda çekirdekler gelişigüzel sıralanmış durumlardır. Bu tür manyetik özelliği olan çekirdeklere kuvvetli bir manyetik alan uygulandığında bir manyetik polarizasyon oluşur.

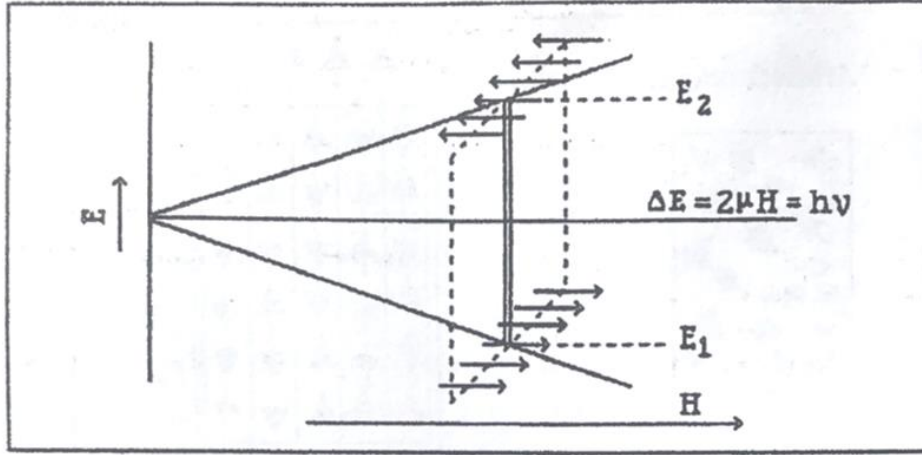


Şekil 14.1. Manyetik Alansız ve Manyetik Alanlı Ortamda Çekirdeklerin Yönlenişi

Böyle bir durumda çekirdeklerde oluşacak enerji düzeyi sayısı $(2I+1)$ formülüyle belirtilebilir. Spin kuantum sayısı $1/2$ olan çekirdeklerde 2 enerji seviyesi mümkündür ve bu iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkı $2pH$ kadardır. (p =Manyetik moment)



Düşük enerji seviyesindeki çekirdekler manyetik alana paralel, yüksek enerji seviyesindeki çekirdekler ise ters olarak yönlenirler.



Şekil 14.2 Çekirdeklerin Enerji Seviyeleri ve Yönlenmeleri

Moleküllerin ısı etkisiyle birbirleriyle çarpışmalarında dolayı ortam hareketli bir denge içerisinde. Çekirdekler bir enerji seviyesinde uzun süre kalamazlar. Ya enerji absorplayarak paralel yönlendenen ters yönlenme düzeyine çıkarlar ya da enerji vererek olayı ters yönde oluştururlar. İki enerji seviyesi arasındaki sayısal dengeye ulaşıldığında ise aynı yönde sıralanmanın oluşturduğu düşük enerji seviyesindeki çekirdek sayısının diğerine oranla biraz daha fazla olduğu görülür. Örneğin aynı yönlenme düzeyindeki çekirdek fazlalığı her 200000 çekirdekte yalnızca 10 tane kadardır ve bu da tüm numune çok zayıf bir manyetik polarizasyonun oluşmasını sağlar. Eğer bu seviye farkına eşdeğer bir elektromanyetik radyasyon verilirse, alt enerji düzeyindeki aynı yönlendirilmiş çekirdeklerin bir kısmı bu enerjiyi absorplayıp ters yönlenme düzeyine geçerler. Bu enerji, numuneyi çevreleyen bir bobine verilen radyofrekans akımıyla sağlanır. Bu akımla sağlanan manyetik alan çekirdekleri absorplamaya zorlar. Absorplanan enerjinin miktarı, bobindeki voltaj değişikliğini gözlerebilen bir radyofrekans alıcısı ile ölçülür.

Bir çekirdeğin absorplayacağı enerjinin frekansı şu şekilde belirlenebilir, iki seviye arasındaki enerji farkı $2\mu H$ ise;

$$E = h \nu, \quad \nu = \frac{E}{h}, \quad \nu = \frac{2\mu H}{h} \quad (I = 1/2)$$

Bu frekans (ν), hem çekirdekteki momentin hem de uygulanmakta olan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Hidrojen çekirdeği (proton) için $H = 14092$ Gauss ise bu frekans = 60,000 MHz'dir.

NMR spektrumlarında genellikle frekans sabit tutularak küçük bir alan taranır ve moleküldeki bütün farklı protonlar uyarılır. Eğer protonlar araştırılıyorsa, organik bir moleküldeki bütün protonları rezonans halinde tutmak için sadece 10 ppm'lik bir alanda değişiklik yapılır. ^{13}C rezonansı için bu değişiklik yaklaşık 200 ppm'dir. Eğer proton spektrumu 100 MHz'lik bir radyofrekans ile alınıyorsa (23kG alan kuvveti) spektrum 100 MHz x 10 ppm = 1000 Hz'lik bir alanı tarar.

Cihaz ve Numune Hazırlama

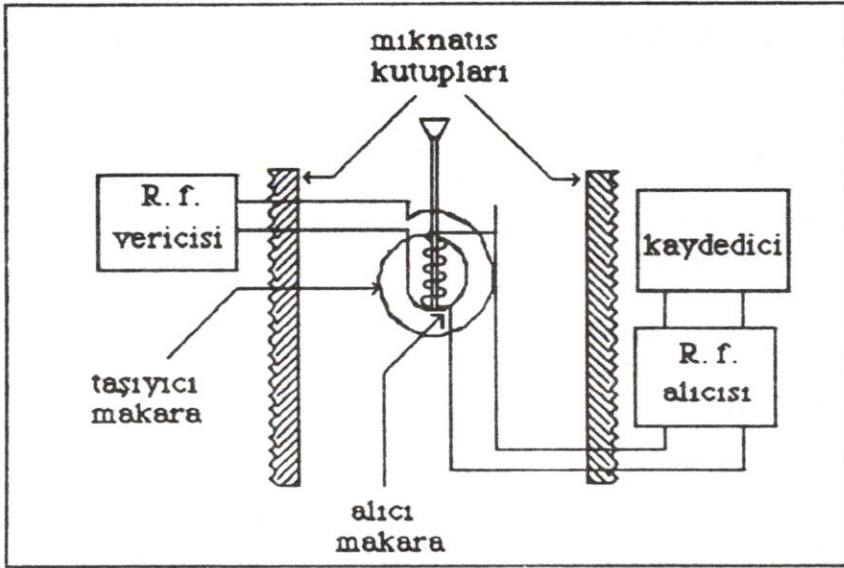
Yüksek ayırma güçlü NMR spektrometreleri çeşitli kaynaklardan ticari olarak elde edilebilir. 14092 G alan şiddetli cihazlar 60 MHz de proton spektrumu verirler. Elektrikli mıknatıs çok fazla esneklik sağlar ve 100 MHz'e kadar çeşitli frekanslarda spektrum elde edilebilir. Yeni süper iletken mıknatıslar 220 ve 300 MHz frekanslara kadar çeşitli frekanslarda spektrum elde etmemize imkan sağlar. Ayrıca ^{19}F , ^{11}B , ^{13}C , ^2H , ^{15}N , ^{31}P çekirdekleri de çeşitli frekanslarda ve manyetik alan kuvvetlerinde incelenebilirler.

Son zamanlarda zayıf sinyallerin bulunmasında Fourier Transform (FT) NMR spektrometreleri yapılmıştır. Bu cihazlarda devamlı sinyaller yerine aralıklı radyofrekans titreşimleri (puls) kullanılır. Oldukça kuvvetli olan bu pulsların frekansı, moleküldeki ilgilenilen çekirdeklerin bütün uyarılma alanlarını kapsar. Puls süresi 10^{-5} s kadardır. Bu cihazlarda alınan sinyalleri klasik NMR sinyaline dönüştüren ikinci bir bilgisayar vardır. Cihazın en önemli avantajlarından biri de 10 mg gibi çok az miktardaki numunelerin spektrumlarının alınabilmesidir. Bir NMR spektrometresini oluşturan başlıca kısımlar şunlardır:

1. Kuvvetli bir mıknatıs,
2. Radyofrekans vericisi,
3. Taşıyıcı makara,
4. Alıcı makara,
5. Radyofrekans alıcısı,
6. Kaydedici, kalibratör ve integratör.

Numunenin yaklaşık 40 mg'ı (FT türü cihazlarda 10 mg yeterlidir) uygun bir çözücünün 0,5 ml'sinde çözülür. 0,5 cm çapındaki özel tüp içerisine konulan numune, cihazda manyetik alan içine yerleştirilir ve spektrumu alınır. İdeal bir çözücü aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

1. Yapısında proton bulundurmamalı,
2. İnert olmalı,
3. Kaynama noktası düşük olmalı,
4. Ucuz olmalıdır.



Şekil 14.3. NMR Spektrometresi Diyagramı

En çok kullanılan çözücüler CCl_4 , CS_2 , CDCl_3 , D_2O , CD_3 , OD , $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$, ... Protonsuz çözücüler bulunamadığında, spektrumu alınacak numunenin beklenen pik yerlerine göre CF_3COOH gibi diğer özellikleri uygun olan protonlu çözücüler de kullanılmaktadır.

^{12}C , ^{14}N , ^{16}O gibi bazı çekirdeklerin (atom ve kütle numarası çift) manyetik özellik göstermemeleri NMR sinyallerinde bir karışıklığı önler. Döteryumun da bu bölgede manyetik özellik göstermemesi başlıca iki yönden önemlidir:

1. Hidrojen yerine döteryum yerleştirilmiş çözücüler ^1H NMR için vazgeçilmez.

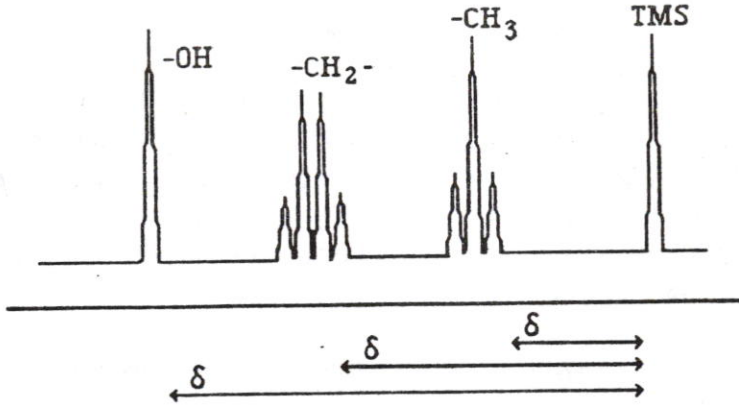
2. Test moleküllerinde belirli hidrojenlerin yerine döteryum yerleştirilmesi ile bu hidrojen sinyallerinin yok edilmesi sağlanır. Bundan faydalanarak da bu bileşiklerin döteryumlu ve döteryumsuz spektrumları karşılaştırılabilir.

Çevre Etkileri

Bir NMR spektrumunda gözlenen piklerin yeri, şiddetleri ve çoklukları absorpsiyondan sorumlu olan çekirdeğin (ya da çekirdeklerin) kimsayal çevresine bağlıdır. Çekirdeğin kimsayal çevresine olan bu bağımlılığı da NMR spektroskopisini önemli bir yapısal analiz yöntemi yapmaktadır. Çevre etkileri başlıca iki kısımda incelenebilir.

1- Kimyasal Kayma: Farklı kimyasal ve elektronik çevresi olan protonlar farklı manyetik alan şiddetlerinde rezonans yaparlar. Belirli bir çevredeki bir protonun absorpsiyon yeri ile bir referans proton absorpsiyon yeri arasındaki fark o protonun kimyasal kaymasıdır.

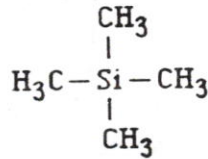
Etil alkol'de kimyasal çevresi farklı üç tür proton bulunmaktadır ve bunların kimyasal kaymaları Şekil 14.4'de görülmektedir.



Şekil 14.4. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 'ın ^1H NMR Spektrumunda Kimyasal Kaymalar

Kimyasal kayma, bir çekirdek etrafındaki elektronların dönmesinden doğan manyetik alan sonucu oluşur. Elektronların bu hareketleri dış manyetik alanın etkisini azaltacak yönde küçük manyetik alanlar oluşturur. Bu durumda çekirdek, uygulanan manyetik alanın bütün etkisini hissedemez, yani perdelenir. Perdelenmiş olan çekirdeğin rezonansa gelmesi için alan şiddetinin çok az daha büyük olması gerekir. Bundan dolayı farklı kimyasal çevrelerdeki protonların etrafındaki elektron yoğunluğu da farklı olacağından bu protonların rezonansa gelecekleri alan şiddetleri de farklı olacaktır.

En çok kullanılan referans maddesi tetrametilsilan (TMS)'dir.



Silisyum elektropozitif olduğundan elektronlar metil gruplarının üzerine itilecektir. bu da protonların üzerindeki elektron yoğunluğunu artıracaktır. Moleküldeki 12 proton aynı kimyasal çevreye sahiptir.

Elektron yoğunluğu, dolayısıyla perdeleme artmıştır. Bu nedenle TMS yüksek alanda (bir NMR spektrumunda en sağda) tek ve keskin bir pik verir. TMS'nin sağına (daha yüksek alana) düşen piklere çok az da olsa rastlanabilir. TMS'ni diğer özellikleri; kimyasal olarak inert olması, kaynama noktası düşük (20°C) olduğundan istenildiğinde kolayca uzaklaştırılabilmesi elektron ve kolayca bulunabilmesidir. Protonlar, etrafındaki elektron yoğunluğu azaldıkça daha düşük alanda (daha solda) rezonansa gelirler.

Kimyasal kaymalar genel olarak δ ve τ ile gösterilir ve ppm olarak belirtilir.

$$\delta = \frac{\text{Hz. cinsinden gözlenen kayma}}{\text{Cihazda kullanılan frekans}} \times 10^6$$

$$\tau = 10 - \delta$$

60 MHz'lik bir cihazda, TMS sinyalinin 240 Hz daha düşük alandaki sinyal için δ ;

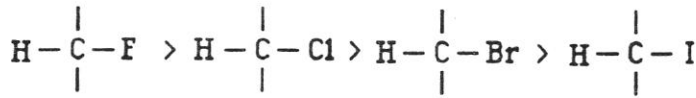
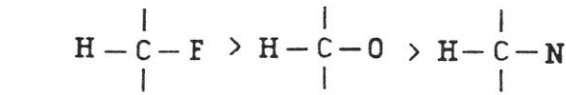
$$\delta (\text{ppm}) = \frac{240}{60 \times 10^6} \times 10^6 = 4 \quad \text{olarak bulunur.}$$

$$\tau = 10 - 4 = 6$$

Kimyasal kaymalarda çevre etkileri aşağıdaki şekilde genelleştirilebilir.

a- Molekülde eşdeğer çevre etkilerinde olan hidrojenlerin δ değerleri karşılaştırılırsa, karbon üzerindeki hidrojen sayısı arttıkça hidrojen sinyallerinin yüksek alana (küçük δ değeri) kaydığı bulunur.

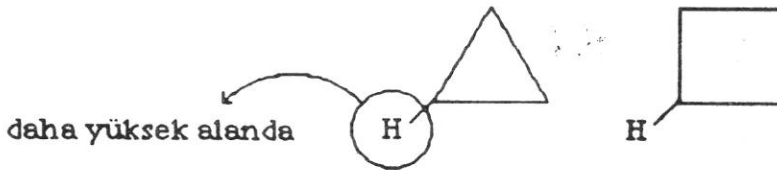
b, Doymuş C-H bağlarına bağlı olan elektron çekici gruplar düşük alana kaymaya sebep olurlar. Elektron çeken grubun elektronegatifliği arttıkça δ değeri artar.



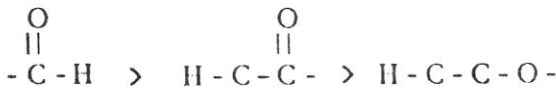
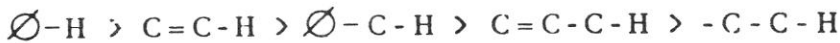
c- Bu etkiler birbirine ilave edilebilir.

Cl_2CHCH_3 , $\text{ClCH}(\text{CH}_3)_2$ den daha düşük alanda absorpsiyon yapar.

d- Halkalı bileşiklerde halka küçüldükçe yüksek alana kayma eğilimi artar.

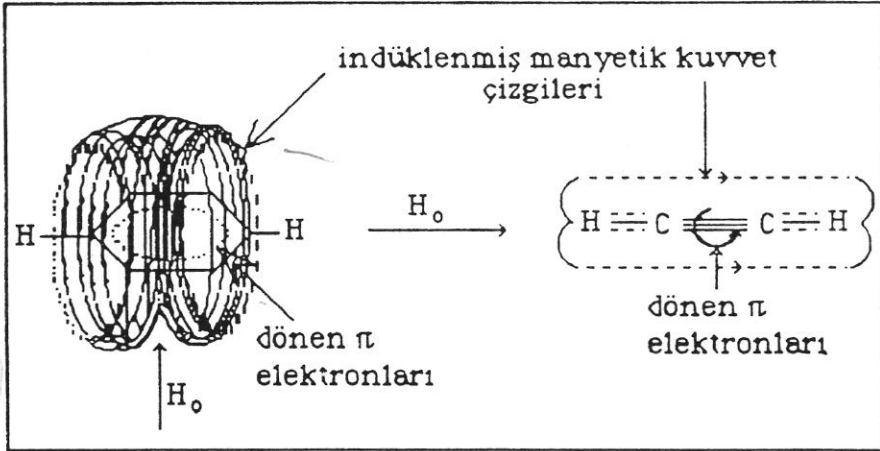


e- Doymamışlık arttıkça δ değeri artar. Alkinler ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) bu kuralın dışındadır.



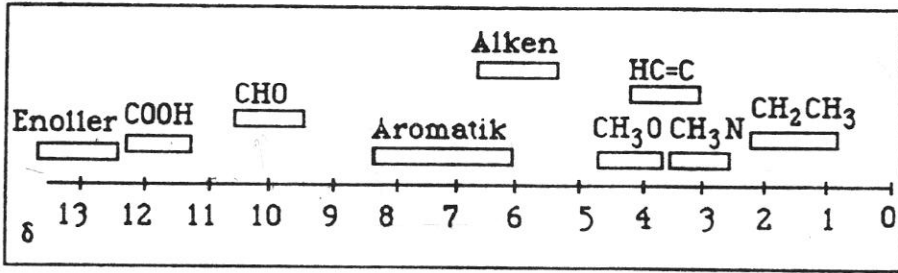
f- Heteroatomlar üzerindeki protonlar ($\text{H}-\text{O}$, $\text{H}-\text{N}$, $\text{H}-\text{S}$, vb.) çok farklı alanlarda NMR sinyali verirler. Bu protonların sinyalleri bazen görülmeyecek kadar geniş pikler şeklindedir. Yapı belirlemelerinde bu protonlar çok nadir olarak önemli rol oynarlar.

Kimyasal kaymayı etkileyen bir diğer faktör, **kimyasal bağların anizotropisi** (simetrisizliği) dir. Proton yakınında bulunan π elektronlarının dönmeleri protonların verdiği sinyallerde δ değerini büyütür veya küçültür. Aromatik bileşiklerde elektron delokalizasyonu (rezonans) halka manyetik akımı etkisi oluşturur. Komşu protonlar, etkiledikleri alanın uygulanan manyetik alana (H_0) paralel veya antiparalel oluşlarına göre yüksek veya düşük alana kayarlar. Dönen π elektronları aromatik protonları ihtiva eden halka düzlemine paraleldir. Bu nedenle aromatik protonlar ($\delta = 6,5 - 8,5$) düşük alana kayarken asetilendeki π elektronlarının dönmeleri yüksek alana kaymaya sebep olurlar. Çünkü, asetilende dönen π elektronları asetilen protonlarını ihtiva eden bağ ek-senine diktir (Şekil 14.5).

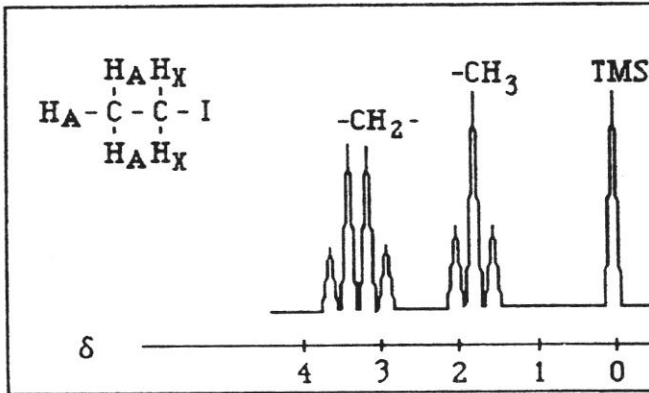


Şekil 14.5. Benzende ve Asetilende Anizotropik Etkiler

★ Kimyasal kayma, bir spektrumda fonksiyonel grupların tanınmasında ve yapının belirlenmesinde kullanılır. Bu amaçla bir çok korelasyon tabloları hazırlanmıştır. Bunlardan bir tanesi aşağıda verilmiştir.



2- Spin-Spin Etkileşmeleri: Aynı kimyasal çevreye sahip olan bir grup protona ait NMR sinyalinde gözlenen yarılmalara sayıları (multiplisite), komşu gruplardaki protonların sayısı ile ilgilidir. Spektral çizgilerin bölünmesi (yarılması) komşu protonlar arasındaki etkileşmeden doğar ve yarılmalara sayıları ile şiddetleri komşu protonların alabilecekleri mümkün kombinasyon sayısına bağlıdır. Örnek olarak etil iyodürün ^1H NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 14.6) A protonlarına ait sinyalin üçe ayrıldığı X protonlarına ait sinyalin ise dörde ayrıldığı görülmektedir.



Şekil 14.6. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 'nin ^1H NMR Spektrumu

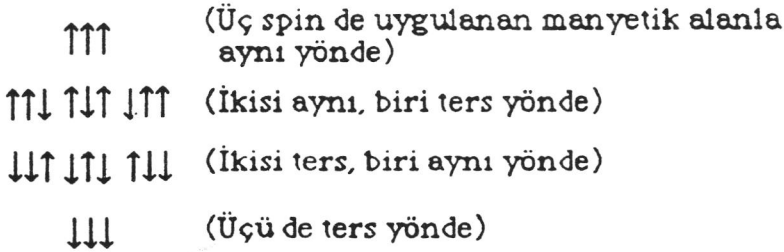
A protonlarına komşu 2X protonu bulunmaktadır.

a- Bu iki protonun spinleri uygulanan manyetik alanla aynı yönde olabilir ($\uparrow\uparrow$).

- b- Biri aynı yönde, diğeri ters yönde olabilir ($\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$).
c- Her ikisi de ters yönde olabilir ($\downarrow\downarrow$)

Sonuç olarak, A protonu etrafında üç tür manyetik çevre oluştuğundan A'nın vereceği sinyal spektrumunda triplet (üçlü) olarak gözlenecektir. Pik şiddetleri de 1 : 2 : 1 olacaktır.

X protonları için aynı işlem uygulanırsa;

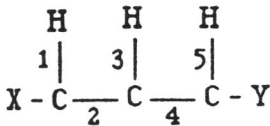


X protonlarının sinyallerinin spektrumunda 4'e yarılacağı ve pik şiddetlerinin 1 : 3 : 3 : 2 olacağı önceden kestirilebilir.

Proton sinyallerinde görülen bu yarılmalar çeşitli kurallarla belirtilebilir.

1. Proton sinyallerinin yarılmaları farklı kimyasal ve elektronik çevresi olan komşu protonlardan ileri gelir. Özdeş protonlar birbirlerini yarmazlar.

2. Spin-spin etkileşmesinin olabilmesi (yani protonların birbirlerini yarabilmesi) için protonlar birbirlerinden üç bağdan daha uzak olmalıdır.



Olefinlerde, asetilenik, aromatik, heteroaromatik bileşiklerde ve gerilim içeren halkalı sistemlerde 3 bağdan daha uzak mesafede protonların eşleşmesi de mümkündür. Bu tür eşleşmelere "uzak eşleşme (Long range coupling)" adı verilir. Bunlardan bazıları ve J değerleri (eşleşme sabitleri) Şekil 14.7.'de verilmiştir.

	J_{AB} (Hz)
$ \begin{array}{c} H_A \quad H_B \\ \quad \\ -C - C = C - \\ \quad \quad \\ C \quad C \\ / \quad \backslash \\ H_A \quad C \quad H_B \\ \\ O \end{array} $	1 - 2
$ \begin{array}{c} R \quad R \\ \quad \\ H_A \quad H_B \end{array} $	0 - 1
$ \begin{array}{c} R \quad R \\ \quad \\ H_A \quad H_B \end{array} $	5 - 7
$ \begin{array}{c} H_A \\ \\ \text{Benzene ring} \\ \\ H_B \end{array} $	2 - 3
$ \begin{array}{c} H_A \\ \\ -C - C = C - C - \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad H_B \end{array} $	0 - 2
$ \underline{CH_3} - C \equiv C - C \equiv C - \underline{CH_2} - OH $	0 - 4

Şekil 14.7. Bazı Uzak Eşleşme Sabitleri

3. Komşu çekirdeklerin sebep olduğu yarılmamanın çokluğu genel olarak $(2nI + 1)$ formülü ile ifade edilir. "n" komşu protonların sayısı, I ise protonların spin kuantum sayısıdır. Proton için bu değer 1/2 olduğundan formül $(n+1)$ şeklinde indirgenir. Örneğin CH_3-CH_2- 'de, CH_3 - grubundaki protonlar $2-1$ ($n = 2$) = 3'e, CH_2 'deki protonlar ise $3+1$ ($n = 3$) = 4'e yarılmaktadır.

Bir protonun verdiği ikili, üçlü, dörtlü pikler ancak kendi aralarında özdeş protonlar tarafından meydana getirilirler. Özdeş olmayan protonlar farklı yarılmalar meydana getireceklerdir.

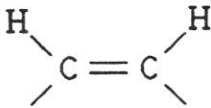
4. Bir çoklu yarılmada piklerin bağıl şiddetleri de "n" ye bağlıdır ve pikler simetriktr. Bu piklerin bağıl şiddetleri binom açılımından $(x + y)^n$ veya paskal üçgeninden bulunabilir (Şekil 14.8).

	Yarılma sayısı	Pik şiddetleri
1	1	
1 1	2	1 : 1
1 2 1	3	1 : 2 : 1
1 3 3 1	4	1 : 3 : 3 : 1
1 4 6 4 1	5	1 : 4 : 6 : 4 : 1

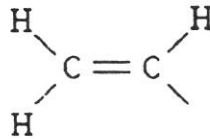
Şekil 14.8. Paskal Üçgeni Yardımıyla Piklerin Bağıl Şiddetlerinin Bulunuşu

5. Bir protona ait olan pikler arasında uzaklık uygulanan alana bağlı değil, yalnızca molekülün yapısına bağlıdır. Bu pik yarılmalarında pikler arasındaki uzaklık, eşleşme sabiti (J) ile ifade edilir. Birimi Hz (dönme/s) dir ve genellikle -15 Hz arasında değişir.

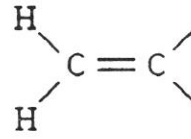
Eşleşme sabitinin büyüklüğü protonların geometrik durumlarına da bağlıdır. Örneğin serbest dönme yapabilen gruplarda J, yaklaşık 7 Hz iken;



cis J = 7-12

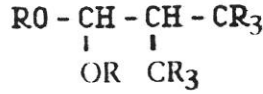


trans J = 13-18

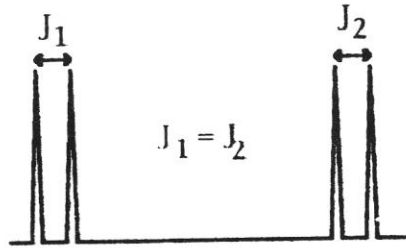


geminal J = 0.5-3

Eşleşme yapan iki protonun pikleri birbiri tarafından yarılr ve eşleşme sabitleri aynıdır. Her iki protonun sinyali de aynı yarılmayı gösterir. Örneğin

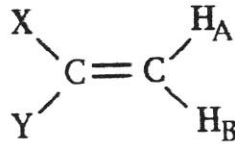


böyle bir bileşikte kimyasal çevreleri birbirinden çok farklı olan her iki proton da birbirlerini ikiye yaracak ve oldukça farklı bölgelerde pik vereceklerdir. Fakat eşleşme sabitleri aynı olacaktır.

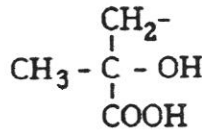


6. Aynı karbon üzerinde bulunan protonlar (metilen protonları) her zaman özdeş değildir. Metilen protonlarının eşdeğer olmadığı durumlarda aşağıda verilmiştir.

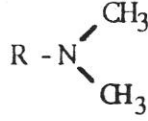
a- Halkalı sistemlerde ve dönmenin engellendiği diğer durumlarda,



b- Metilenin asimetrik karbona bağlı olduğu durumlarda,



7. Farklı karbon atomlarındaki protonlar özdeş olabilir.



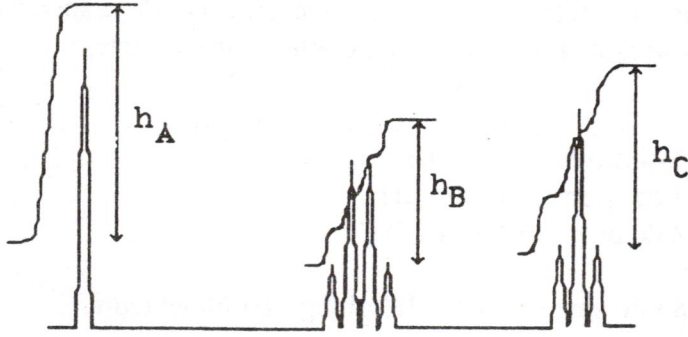
8. -OH, -NH, -SH protonları molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturabilir. Bunun sonucu olarak da farklı bölgelerde kimyasal kayma gösterirler.

Alkollerin kimyasal kayma değerleri, hidrojen bağlarıyla, sıcaklıkla, derişimle farklılık gösterir. Genel olarak bu tür protonları absorpsiyonları alifatik alkollerde δ 0,5-8,0 değerleri arasında değişirken, aromatik alkollerde δ 4,5-8,0 değerleri arasında değişmektedir.

Alkol moleküllerinde hidrojenler çok hızlı yer değiştirirler. Bunun sonucu olarak hidroksil protonlarının sinyalleri komşu protonlar tarafından yarılamaz ve sinyaller de singlet (birli) olarak gözlenir. Ancak çok saf örneklerde ve d-DMSO, d-aseton gibi yer değiştirme hızını azaltan çözücüler içerisinde hidroksil protonlarının yarıldığı gözlenir.

NH protonları da hidrojen bağlarından dolayı oldukça hızlı yer değiştirirler ve singlet olarak gözlenirler.

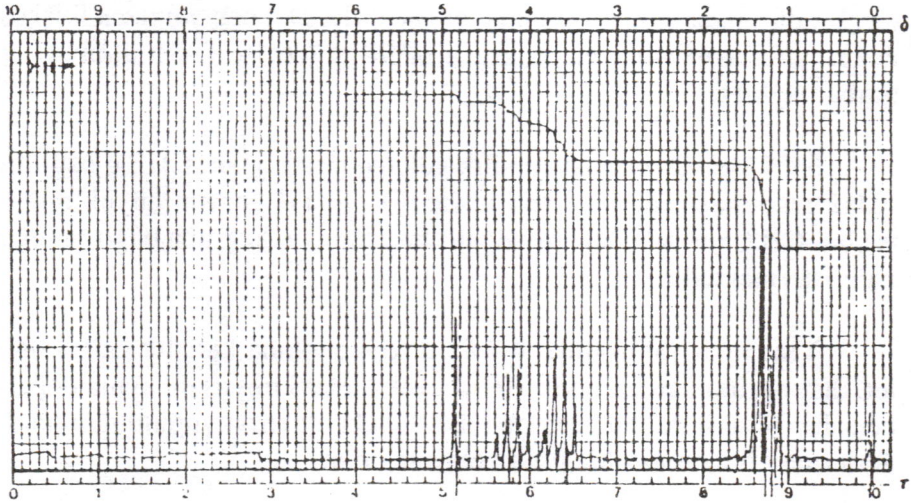
İntegrasyon: Bir NMR absorpsiyon pikinin altındaki alan o pikten sorumlu olan protonların sayısı ile doğrudan orantılıdır. Her bir pikin altındaki alanın belirlenmesi ve birbirine oranlanması ile ayrı kimyasal çevrelerde bulunan protonların bağıl sayıları bulunabilir. Pik alanları cihazda bulunan elektronik integratör tarafından verilir.



$$h_A : h_B : h_C = 5 : 2 : 3$$

Bütün bu bilgilerin ışığında, aşağıda örnek olarak verilen spektrumları yorumlamaya çalışınız. Piklerin yarımlama sayıları size komşu özdeş proton sayılarını, kimyasal kayma değerleri ise protonların çevresindeki elektron yoğunluğunu, dolayısıyla yapıdaki veri hakkında bilgiyi verecekler. İntegral verileri ise önerdiğiniz yapıyı destekleyici olacaktır.

ÇÖZÜLMÜŞ ÖRNEK



Kapalı formülü $C_8H_{16}O_4$ olan bileşiğin 1H NMR spektrumu yukarıda verilmiştir. Piklerin yerine, çokluklarına ve integral oranlarına bakılırsa;

δ 1,3 de triplet (üçlü), 9H;
 δ 3,7 de quartet (dörtlü) 4H;
 δ 4,2 de quartet (dörtlü), 2H;
ve
 δ 4,85 de singlet (birli), 1H olduğu görülmektedir.

δ 1,3 de bir tripletin olması en fazla 3 bağ uzaklığında 2 özdeş protonun varlığını ve tripletin 9 protona karşılık gelmesi de yaklaşık aynı elektronik çevreye sahip 3 ($-CH_3$) grubunun bulunduğunu göstermektedir.

– $CH_2 CH_3$
– $CH_2 CH_3$
– $CH_2 CH_3$

δ 3,7 deki quartet, yine aynı yaklaşımla, $-CH_3$ 'e bağlı karbon üzerindeki protonların etkisini ve pikten dört protonun sorumlu olması ise aynı elektrot çevreye sahip 2 ($-CH_2$) grubunun olduğunu belirlemektedir. Bu durumda yukarıda açıklanan 3 ($-CH_2CH_3$) den yalnızca ikisi eşdeğer, yani aynı atom ya da gruba bağlı, diğeri ise farklı atom ya da gruba bağlıdır.

δ 4,2 deki 2 protona karşılık gelen quartet, yine $-CH_3$ 'e bağlı bir $-CH_2$ grubunun olduğunu ve kimyasal kayma değerinin büyük olması ise bu $-CH_2$ 'nin daha elektronegatif bir atom ya da gruba bağlı olduğunu göstermektedir.

Yine aynı yaklaşımla, δ 4,85 deki 1 protona karşılık gelen singlet, diğer protonlardan etkilenmeyecek kadar kimyasal kayma değerine sahip olması da, bu protonun üzerindeki elektron yoğunluğunun diğerlerine göre en az olduğunu belirtmektedir.

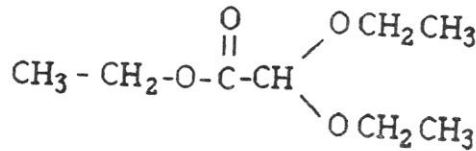
Ayrıca $C_8H_{16}O_4$ bileşiğinin doymuş benzerine göre hidrojen eksikliği indeksi (Dİ);

$$Dİ = \frac{8 \times 2 + 2 - 16}{2} = 1 \text{ 'dir.}$$

Bu, bileşikteki doymamışlığın bir olduğunu (yani, bileşikte ya bir çift bağın ya da bir halkanın bulunduğunu) belirtmektedir. Halkalı siktemlerde halkanın bütününde ve karbon karbon arasında çift bağ taşıyan bileşiklerde ise çift bağ çevresinde dönme engellendiğinden, genellikle dublet-dublet şeklinde karmaşık (sistem türüne göre karmaşık olmayabilir) pikler ortaya çıkmaktadır.

İncelenen spektrumda böyle piklerin olmayışı ve bileşikte oksijenin bulunması karbonil ($-C=O$) grubunun varlığı ihtimali ortaya çıkmaktadır.

Bütün bu veriler göz önüne alınıp birleştirildiğinde bileşiğin yapısı ortaya çıkacaktır:



Şimdi spektruma bakmaksun yine bu bileşiğin ^1H NMR spektrumu çizin ve gerçek spektrumla karşılaştırınız.

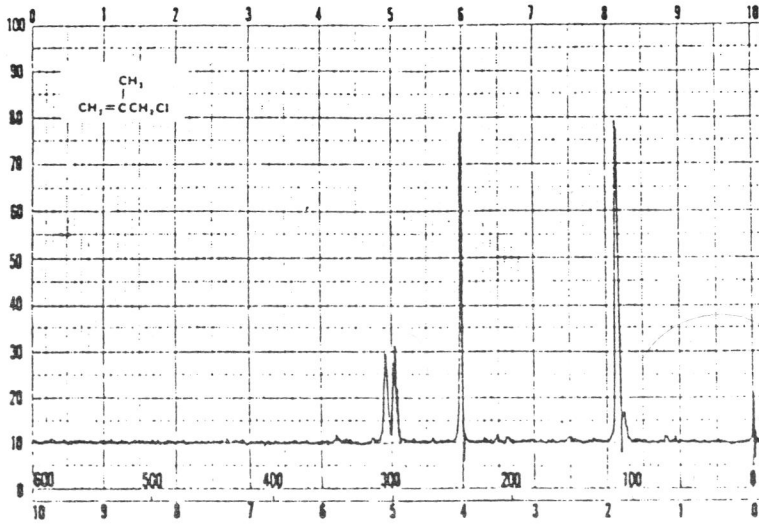
NOT: Doymamışlık İndeksi (Dİ), aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanır.

$$Dİ = \frac{(2C + 2) - H - X + N}{2}$$

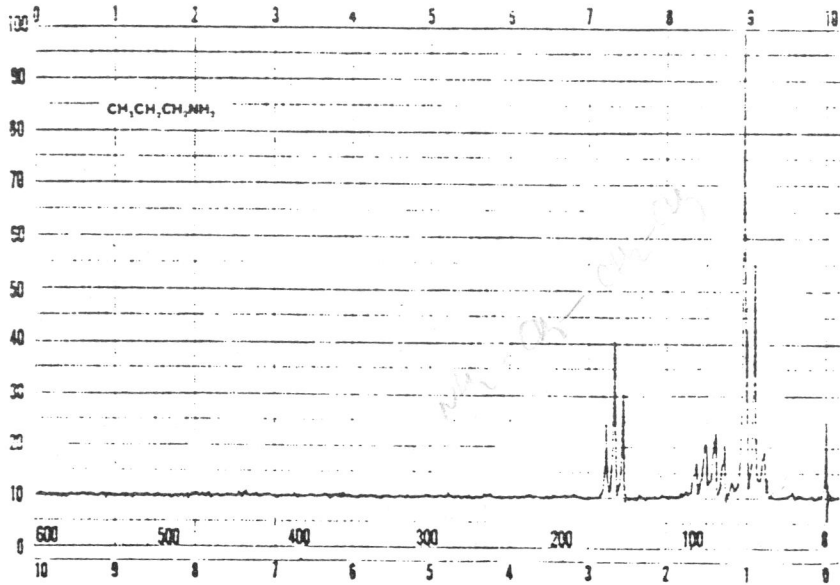
Burada;

- C : Verilen bileşikteki karbon sayısı,
- H : Verilen bileşikteki hidrojen sayısı,
- N : Verilen bileşikteki azot sayısı,
- X : Verilen bileşikteki halojen sayısıdır.

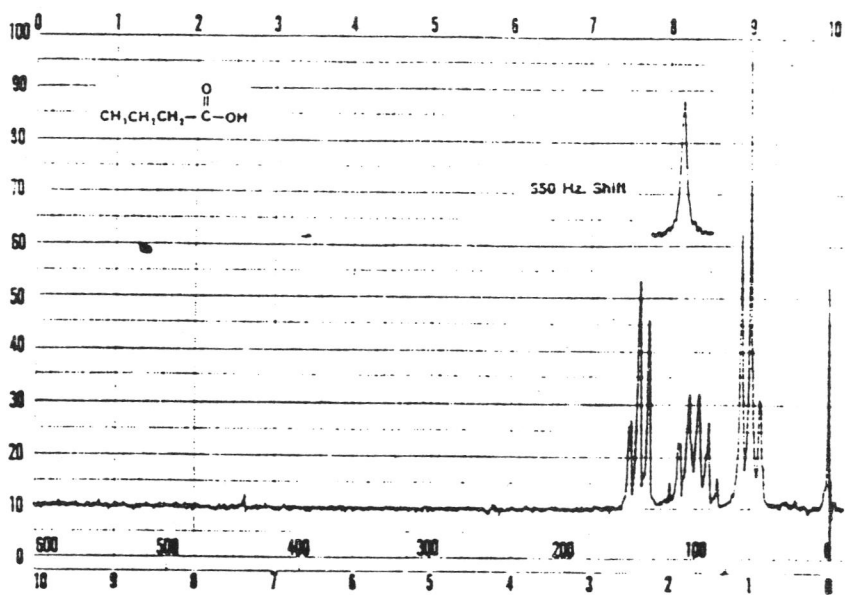
ÖRNEKLER VE PROBLEMLER



3-Kloro-2 metilpropen



Propilamin



n-Bütanoik asit

