MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO : 516
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ YAYIN NO : 28

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MODERN NÜKLEER MAGNETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ VE UYGULAMALARI

Doç.Dr. Kemal YELEKÇİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO : 516
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ YAYIN NO : 28

MODERN NÜKLEER MAGNETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ VE UYGULAMALARI

Doç.Dr. Kemal YELEKÇİ

İSTANBUL - 1991

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ISBN 975 - 400 - 064 - 6

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
TEKNİK EĞİTİM FAKÜLTESİ
DÖNER SERMAYE İŞLETMESİ
MATBAA BİRİMİNDE BASILMIŞTIR.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖNSÖZ

Bilgi çağına girdiğimiz bu günlerde, bilgi birikiminin ve yetişmiş insan gücünün ülke kalkınmasında ve ilerleyip yaşamını devam ettirmesinde ne kadar önemli olduğu ortadadır. Özellikle teknik konularda çağı yakalamak, yüksek teknolojide hızla gelişen olayları kavrayabilmek için, güncel ve modern kitaplara gereksinim vardır.

Değerli meslektaşlarıma ve sevgili öğrencilerime önemli bir kaynak olur düşüncesi ile bu kitabı derlemiş bulunuyorum. Eğer moleküler seviyede dünya harikaları aranacak olsaydı, tahmin ediyorum Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) olayı yedi harika içerisine girebilirdi. Bu kitapta NMR olayının matematiksel ve fiziksel çözümlemelerine kapsamlı bir şekilde girmek yerine, yapı aydınlatılmasında organik kimyacının gereksinim duyacağı temel prensiplere ve uygulamalara ağırlık verilmiştir.

Bir molekülün yapısından kasıt, hangi atomların hangi atomlarla bağlı oldukları ve bunların uzayda birbirlerine göre göreceli olarak bulundukları noktaların tespit edilmeleridir. Pratik olarak eğer moleküller bir elektron mikroskobu ile görülebilecek kadar büyük olsalardı (yaklaşık 2×10^{-8} cm' den büyük) bu kadar zahmete hiç gereksinim duyulmayacaktı.

Organik moleküllerin çoğu (Polimerik olanlar hariç) bu sınırın altında olduğundan X-ışını ve NMR gibi tekniklere gereksinim vardır. Eğer NMR teknikleri öğrenilip, bir moleküle uygulanırsa, sanki biz onu bir mikroskop altında izliyormuşuz gibi yapısını tespit edebiliriz. Eğer bu yöntem diğer spektroskopik yöntemlerle alınan sonuçlarla birleştirilirse, bir molekülün yapısı kesin bir şekilde tespit edilir.

Son yıllarda geliştirilen iki boyutlu NMR teknikleri Bölüm 6 ve 7' de verilmiştir.

Teknik kelimelerin Türkçesinin bulunmasında elde bulunan bütün sözlüklerden ve kişisel düşüncelerden yararlanılmıştır. Yine de bu konuda mükemmelin yapıldığı düşüncesinde değilim. Kitabın daha sonraki baskıları için teklif ve önerilerinize her zaman açık olduğumu bildiririm.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kitabın basılması için beni cesaretlendiren ve maddi olanak temin eden Sayın Kurucu Dekanımız ve eski Rektörümüz merhum Prof. Dr. Hakkı Dursun Yıldız'a minnetimi burada belirterek kendisine Tanrı'dan rahmet diliyorum.

Kitabın maddi hatalarının bulunmasında bana yardımcı olan yüksek lisans ve doktora öğrencilerime, dizgisi ve baskısı için ellerinden gelen yardımı ve hoşgörüyü sağlayan Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaa Bölüm Başkanı ve elemanlarına çok teşekkür ediyorum.

Göztepe - 1991

Doç.Dr. Kemal YELEKÇİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BÖLÜM 1

SPEKTROSKOPİYE GİRİŞ

1.1 Yapı Belirlenmesi 1
1.2 Formül ve Molekül Ağırlığı 4
1.3 Spektroskopik Yöntemler 6
1.3.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi 6
1.3.2 Vibrasyonel Spektroskopisi 7
1.3.3 Ultraviole-Görünür ve Dairesel Dikroizm 8
1.3.4 Kütle Spektrometresi 9
1.3.5 Elektromanyetik Spektrum 9
PROBLEMLER 11

BÖLÜM 2

NÜKLEER MAGNETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ

2.0 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisinin Temel Prensipleri 13
2.1 Nükleusun Magnetik Özellikleri 13
2.2 Kimyasal Kayma 18
2.3 Eşleşme Sabitleri 22
2.4 Devamlı Dalga Spektrumları 32
2.5 Kantitatif Çalışmalar 34
2.6 Deneysel Metodlar 39
2.6.1 Magnet 40
2.6.2 Radyo Frekans Birimi 40
2.6.3 Örnek ve Örnek Yerleştirilecek Kısım (Prob) 40
2.6.4 Sinyal Optimizasyonu 41
2.6.5 Aksesuarlar 43
2.7 Yaygın Nükleuslar (Çekirdekler) 45
2.8 Relaksasyon (Enerji verilmesi) 47
2.9 Dinamik Etkiler 50
2.10 Katıların Spektrumları 54
2.11 Fourier Transform Spektrumu (FT) 58
PROBLEMLER 61
KAYNAKLAR 65

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM 3

KİMYASAL KAYMA

3.1 Proton Kaymasını Etkileyen Faktörler 67
3.2 Proton Dışındaki Diğer Nükleusları Etkileyen Faktörler 77
3.3 Kimyasal Kayma ve Yapı (Proton) 80
3.4 Kimyasal Kayma ve Yapı (Karbon) 88
3.5 Kaba (Emprik) Bağdaşmalar 94
3.6 Özet ve Kimyasal Kayma Çizelgeleri 102
PROBLEMLER 120
KAYNAKLAR 123

BÖLÜM 4

EŞLEŞME SABİTİ

4.1 Eşitlik ve İkinci Dereceden Spektrumlar 125
4.2 İşaretler ve Mekanizmalar: Tek Bağ Eşleşmesi 132
4.3 Geminal Eşleşmesi 137
4.4 Visinal Eşleşmesi 143
4.5 Uzun Mesafeli Eşleşmeler 146
4.6 Eşleşme Sabitinin Ölçülmesi 150
4.7 İkinci Derece Etkiler 154
4.8 Spektral Analizlerin Kolaylaştırılması 158
4.8.1 Yüksek Alan 158
4.8.2 Lanthanid Kaydırma Reaktifleri 159
4.8.3 Çoklu Rezonans 161
4.8.4 Döteryum Yerdeğiştirilmesi 161
4.8.5 Uydu Spektrumu 162
4.9 Eşleşme Sabitleri Çizgileri 165
PROBLEMLER 169
KAYNAKLAR 189

BÖLÜM 5

NÜKLEER MAGNETİK REZONANSTA ÖZEL KONULAR

5.1. Dinamik İşlemler 191
5.2 Relaksasyon Etkisi 194

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5.2.1 Spin-Örgü Relaksasyonu 194
5.2.2 T_1 Değerinin Ölçülmesi 195
5.2.3 Spin-Örgü Relaksasyon Mekanizması 197
5.2.4 Dipolar Relaksasyon Zamanı ile İlgili Uygulamalar 199
5.2.5 Spin-Spin Relaksasyonu 202
5.3 Çoklu Işınlandırma 202
5.4 Nükleer Overhauser Etkisi (NOE) 208
5.5 Çoklu Rezonansın Uygulamaları 213
5.5.1 Sinyal Kuvvetlendirilmesi 213
5.5.2 Spektral Sadeleştirme 213
5.5.3 Kuadrıpolar Etkilerin Kaldırılması 214
5.6 Çoklu Puls Sıraları 215
5.6.1 T_2 Ölçümleri 215
PROBLEMLER 218
KAYNAKLAR 222

BÖLÜM 6

ÖZEL PULS SIRASI VE İKİ-BOYUTLU NMR SPEKTROSKOPİSİ

6.1 Spin-Yankı ve Polarizasyon Transferi 230
6.1.1 Spin Yankı Ölçümleri 230
6.1.2 Geçitli Spin Yankı (GAPSE) ile Bağlı Proton Testi Deneyleri 236
6.1.3 Çapraz Polarlaşma 246
6.1.3.1 INEP Spektrumları 248
6.1.3.2 DEPT Spektrumları 254
6.2 INADEQUATE Spektrumu ile Karbon-Karbon Bağlarının Belirlenmesi 259
6.2.1 INADEQUATE Spektrumu 259
6.2.2 DANTE Spektrumu 264

BÖLÜM 7

İKİ BOYUTLU NMR SPEKTROSKOPİSİ

7.0 Giriş 265
7.1 İki Boyutlu J- Ayrımlı Spektroskopisi 273

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7.1.1 Heteronükleer İki-Boyutlu J- Ayrımlı Spektrumlar..... 273
7.1.1.1 Geçitli Ayrıştırma Metodu..... 276
7.1.1.2 Spin Dönme Metodu..... 278
7.1.1.3 Seçimli Spin Dönme Metodu..... 280
7.1.1.4 Yarı Seçimli Spin Dönme Metodu..... 283
7.1.1.5 INEPT ile 2B- J-Ayrımı Spektrumlar..... 283
7.1.2 Homonükleer İki - Boyutlu J-Ayrımlı Spektrumlar..... 284
7.2 İki Boyutlu Kayma Bağdaşım Spektroskopisi..... 290
7.2.1 Heteronükleer Kayma Bağdaşımlı 2B-NMR Spektrumu..... 290
7.2.1.1 Yarı Seçimli Tekrarfokuslu Heteronükleer..... Kayma Bağdaşım Spektroskopisi..... 296
7.2.1.2 2B-DEPT Heteronükleer Kayma Bağdaşım Spektroskopisi..... 296
7.2.1.3 XCOR Spektrumları..... 297
7.2.1.4 Uzun Mesafe Eşleşme Yolu ile Heteronükleer Kayma Badaşım Spektroskopisi (COLOC)..... 299
7.2.2 Homonükleer Kayma Bağdaşımlı 2B-NMR Spektrumları 308
7.2.2.1 COSY (Correlated Spectroscopy) Spektrumları..... 308
7.2.2.2 Sıfır Kuantum Koheransı ile COSY..... 314
7.2.2.3 SECSY Spektrumları..... 314
7.2.2.4 DISCO Spektrumları..... 316
7.3 Değişim ve Çapraz Relaksasyonla Kimyasal Kayma Bağdaşımları..... 328
7.3.1 NOESY Spektrumları..... 328
7.3.2 İki Boyutlu Heteronükleer NOE (HOESY)..... 330
7.4 İki Boyutlu Heteronükleer RCT (Relayed Coherence Transfer) Spektroskopisi..... 334
7.4.1 Heteronükleer Relay Proton Bağdaşım Spektroskopisi (HERPECS)..... 339
7.5 Çift Kuantum Koherensi..... 340
7.5.1 Çift Kuantum Koherensi ile Karbon-Karbon Bağlantı Grafikleri..... 340
7.6 X - Relay ^{1}H - ^{1}H Bağdaşım Spektroskopisi (X - Relay ^{1}H - ^{1}H-COSY)..... 349
KAYNAKLAR..... 351

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM 1

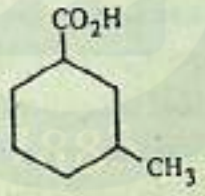
SPEKTROSKOPİYE GİRİŞ

1. 1. Yapı Belirlenmesi

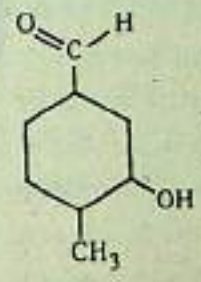
Bir organik molekülün yapısından kastedilen nedir? Organik kimyacılar bu kavramı değişik şekillerde yorumlarlar. En temel anlamı ile yapı, atomların biribirine bağlanış şekillerini gösterir. Örneğin **1-1**, **1-2** ve **1-3** moleküllerinin hepsi aynı molekül formülüne, $C_8H_{14}O_2$, sahip olmalarına karşın, çok farklı molekül yapılarına sahiptirler.



1-1



1-2



1-3

Molekül **1-1** ve **1-2** birbirinin pozisyon izomerleri ve molekül **1-3** ise her ikisinin de fonksiyonel izomeridir. Her üç molekülde değişik atomik bağlantılarla bağlandıklarından, her biri değişik moleküler yapıya sahiptirler. Aynı molekül formüllerine sahip oldukları halde değişik bağlandıklarından, bunlara yapısal izomerler denir. Böylece, bir anlamda, yapı belirlenmesi, atomları ve fonksiyonel grupları belirleyerek, bu bileşenleri bir molekül şekline getirmektir. Molekül **1-1** deki iki grup altılı bir halkanın aynı yüzeyine mi yoksa farklı yüzeyine mi yerleştirilmiştir?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



1-4



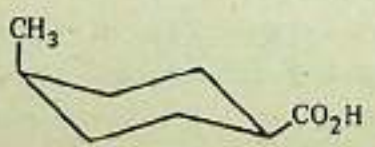
1-5

Molekül **1-4** ve **1-5**' te olduğu gibi, bu iki molekül aynı yapıya ve bağlantılara sahip olduğu halde atomların uzayda dizilişleri farklıdır. Bu tip izomerlere **stereoizomerler** denir. Spesifik olarak **1-4** ve **1-5** geometrik izomerler tipinin diastereomerleridir. **Enantiomer** stereoizomerlerin diğer önemli bir sınıfıdır. Enantiomer çiftlerinin ayna görüntüleri üst üste konulduğunda, birbiri ile çakışmazlar. **1-2** molekülünün sadece trans formu enantiomerik iki forma sahiptir. Diğer bir düşünce ile yapı belirlenmesinde molekül içerisindeki grup ve atomların uzayda yerleşmeleri de önemlidir.

Altı kenarlı halka molekülleri **1-1** , **1-5** sandalye konformasyonuna sahiptirler.



1-6

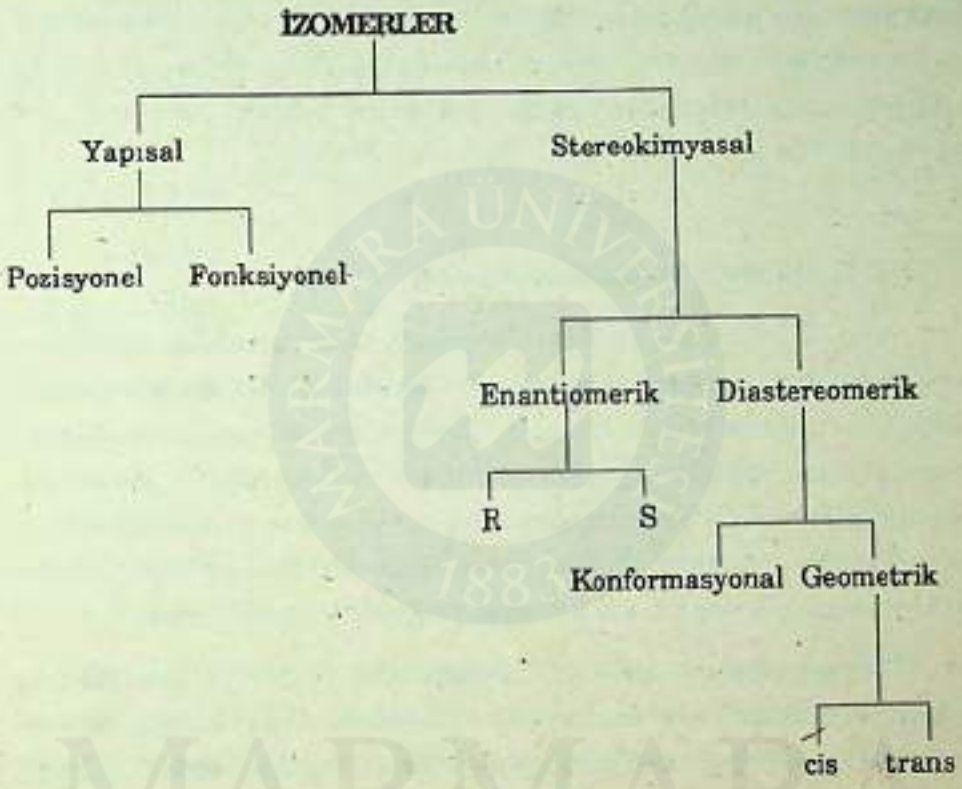


1-7

Molekül **1-4** için iki konformasyon mümkündür. Metil grubu yatay (equatorial, ~ **e**, **1-6**) veya dikey (axial, ~ **a**, **1-7**) olabilir. Bu iki şekil

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

tek bağların bir takım seri döndürülmeleri ile birbirlerine çevrilebildiklerinden bunlara konformasyon izomerleri denir. Üçüncü anlamda yapı belirlenmesi, atomların tek bağlar etrafında döndürülmesi ile elde edilen değişik yeni düzenlenmelerini de belirlemeyi gerektirir.



Şekil 1-1 İzomer ağacı

Yukarıda izomer ağacında belirtildiği gibi, bir molekülün yapısının tam olarak belirlenmesinde o molekülün; bütün bağ uzunlukları, değerlilik (valans) açıları, bağlanmayı belirleyen burkulma (torsiyonel) açıları, stereokimyası ve konformasyonu tespit edilmelidir. Kiral moleküllerde, bunlara ek olarak, stereokimyasal yapısı mutlak konfigürasyonu da (R, S) belirlenmelidir.

Tam yapı belirlenmesinde organik kimyacı, seyrek olarak X - ışını kristallografisi, elektron difraksiyonu ve mikrodalga spektroskopisine de başvurur. Bazı durumlarda uygun alet bulunmayabilir, bazı durumlar-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

da ise molekülün durumu buna imkan vermeyebilir. Örneğin X-ışını kristallografisinde molekülün katı, diğer iki metotta ise gaz halinde olması gerekir. Yapı tayininde en çok kullanılan ve mümkün olan yaklaşımlar; nükleer magnetik rezonans, vibrasyonel, elektronik ve kütle spektroskopisi metodlarıdır. Hemen hemen her tip organik maddelerin spektrumları bu aletlerde birkaç dakikada alınabilir. Spektroskopist bu spektroskopiler tarafından sunulan çok değerli bilgileri bir araya koyarak molekülün şeklini belirler.

1.2. Formül ve Molekül Ağırlığı

Yapısal belirlemenin, çoğu durumlarında ilk iş molekül ağırlığının ve molekül formülünün elde edilmesidir. Molekül ağırlığının belirlenmesi değişik metodlarla yapılır. Örneğin; donma noktasının azalması, kaynama noktasının yükselmesi ve buhar basıncının ölçümleri gibi. Bu metodlar çok pahalı aletleri gerektirmezler ve uygulamaları fiziko kimya kitaplarında açıklanmıştır. Bunlara ek olarak molekül ağırlıkları daha kolay ve güvenilir bir şekilde kütle spektrometresi ile elde edilir.

Yüksek ayırımlı kütle spektrometresi 6 veya 7 anlamlı rakama kadar hassaslıkta molekül ağırlıklarını verir. Karbon, hidrojen, oksijen ve azotun atom ağırlıkları tam sayılar olmadıkları için, ondalık rakamlar bir atomu karakterize etmek için en güvenilir rakamlardır. Tam molekül ağırlıkları, yaklaşık bu atomik ağırlıkların toplamıdır.

Daha geleneksel olarak, kimyacılar amprik formülü (molekülde bulunan elementlerin en küçük tam sayı oranı) çıkarmak için kantitatif elementel analiz sonuçlarını kullanırlar. Amprik (kaba) formül bir tam sayı ile çarpılarak moleküler formüle çevrilir. Bir yapının ispatı için elementel analiz gereklidir ve yayın yapan bütün dergilerin yeni bulunan maddeler için istediği bir analizdir.

Bir bileşikteki elementlerin göreceli atomik eşdeğerlilikleri atomik yüzdenin (X), atom ağırlığına bölünmesi ile elde edilir (E = X/M). Eğer bütün elementler dikkate alınırsa, aynı bölüm işlemleri ile her elemen-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

tin göreceli atomik eşdeğerlilikleri çıkar. Bu sayılar E, E', E", en küçüğüne bölünmesi ile en basit orana çevrilebilirler: E/E", E'/E", 1,0. Sonra bu tam sayılar elde edilir. n (E/E'), n (E/E"), n.

Buna bir örnek verecek olursak.

	Karbon	Hidrojen	Oksijen
Elementel analiz (X):	48,57	8,19	43,24
Göreceli atomlar (E=X/M):	$\frac{48,57}{12,01} = 4,04$	$\frac{8,19}{1,008} = 8,13$	$\frac{43,24}{16,00} = 2,70$
En basit oran (E/E"):	$\frac{4,04}{2,70} = 1,50$	$\frac{8,13}{2,70} = 3,01$	$\frac{2,70}{2,70} = 1,00$
Tam sayı oranı n(E/E"):	2x1,50 = 3	2x3,01 = 6	2x1,00 = 2
Kaba (amprik) formül:	C_3	H_6	O_2

Esas molekül formülü bu kaba formülün katları olacağından, kesin bir sonuç henüz elde edilememiştir.

Bu metodun hassaslığı maddenin safsızlığına bağlıdır ve hidrojen yüzdelerinde farkedilen küçük hatalar verir. Bunun için yüksek ayırımlı kütle spektrometresi tercih edilir. Bununla beraber elementel analiz, maddenin safsızlığı için önemli bir ölçüdür.

Molekül formülü, basit gerçeklerin ötesinde elementel kimliğin açıklanmasında yapısal bilgiler de verir. Çift bağların ve halkanın oluşumu hidrojen atomunun sayısını iki birim azaltır. Düz zincirli homolog alkan serilerinin genel formülü C_nH_{2n+2}, alken ve monosiklik alkanların C_nH_{2n}' dir. Molekül formülünün dikkatli incelenmesi doymamışlık sayısını verir.

Bir doymamışlık, bir çift bağ veya bir halkaya karşılık gelirken, her üçlü bağ iki doymamışlık verir.

Doymamışlık sayısı (D) Denklem 1-1 de verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$D = C + 1 - \frac{1}{2}(X - N) \qquad \text{(Denklem 1. 1)}$$

Burada C: Dört değerlikli elementleri (karbon, silikon, vb.)

X: Tek değerlikli elementleri (hidrojen, halojen vb.)

N: Üç değerlikli elementleri (azot, fosfor vb.) verir.

Bu formül, doymamışlık sayısı sıfır olan alkan serileri formülünün geliştirilmesi ile elde edilmiştir. Oksijen, sülfür, alkan zincirlerini uzatsalar bile, doymamışlığa etki etmediğinden formülde gözükmezler. Üç değerlikli elementler için bir hidrojen çıkartılır.

Örneğin $C_8H_{14}O_2$ için doymamışlık sayısı

$$D = 8 + 1 - \frac{1}{2}(14) = 2$$

Bir doymamışlık karbonil grubunun Π bağı, diğeri halka içindir.

1.3. Spektroskopik Yöntemler

Bir organik maddenin yapısının aydınlatılmasında bir kaç spektroskopik yöntemle elde edilen bilgiler kullanılabilir. Biz burada en yaygın kullanılan dört metodu kısaca özetleyeceğiz.

1.3.1. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi nükleusların (çekirdeklerin) tipleri ve sayıları hakkında bilgi verir. Örneğin etanolun CH_3CH_2OH 1:1 oranında iki tip karbona ve 3: 2: 1 oranında üç değişik tip hidrojene sahip olduğu tespit edilir. Deney magnetik olarak aktif olan nükleusun spin durumunun değişmesi sonucudur. En çok yaygın olarak bakılan nükleuslar hidrojen ve karbon-13'tür. NMR ile bir organik molekülde hidrojen ve karbonlar, kimyasal kayma denilen bir fiziksel parametre ile karakterize edilirler. Nükleusların birbirleri ile olan girişimleride kimyasal eşleşme katsayısı denilen sabit sayının ölçülmesi ile molekülün alt üniteleri hakkında daha fazla bilgiler elde edilir. Bu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

eşleşmeler iki nükleus arasındaki mesafeye bağlı olduğundan eşleşen nükleusların stereokimyaları hakkında da bilgiler elde edilir. Kimyasal tepkimeler sonunda nükleusların yeri değiştiğinden NMR bir çok değişik tepkimelerin gelişmesini izlemek için de kullanılır. NMR deneyleri maddenin her durumuna uygulanabilir, fakat rutin uygulamalar sıvı çözeltilerledir.

NMR metodları miligramın altında madde miktarlarına uygulanması yanında, maddelerin tamamen saf olmalarını da gerektirmez. NMR genellikle organik maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmasına karşın, biyolojik ve anorganik moleküllere de uygulanabilir.

1.3.2. Vibrasyonal Spektroskopisi

Infrared (IR) ve Raman spektrumları moleküllerde doğal olarak meydana gelen küçük titreşimlerin sonucudur. Spektrumlar organik kimyacıların işine yarayacak, molekül yapısı, simetri ve diğer birtakım ilginç bilgileri verirler. IR, Raman'dan örnek hazırlanması ve aletin işletim kolaylığından dolayı daha yaygındır. Küçük "grating" tipi IR spektrometresi, oldukça ucuz ve bir kimya öğrencisinin bir kaç dakika eğitilmesi ile kullanabileceği bir alettir. Raman spektrometresi daha pahalı ve kullanımı daha zordur. Bununla beraber Raman spektroskopisi IR'yi tamamlayıcı olmasından dolayı, önemli bir tekniktir. IR ve Raman spektrumları çok özgündür ve bir molekülü aydınlatmada parmak izi gibi kullanılabilir. Yani hiç bir molekülün IR spektrumu diğer bir moleküle tam olarak benzemez.

Fonksiyonel grubun, bulunduğu moleküle bağlı olmaksızın, bazı grupların vibrasyonel spektrumları herzaman belirli bir bölgede iyi tanımlanmış olarak gözükürler. Dolayısı ile bu metod, karbonil, nitril, alkol, karboksil gibi grupların tanımlanmasında önemlidir. NMR molekülün karbon ve hidrojen tiplerini ve iskeletini verirken, IR ve Raman molekülün alt yapıları üzerinde yoğunlaşmıştır. 1970'li yıllarda laser tekniğinin geliştirilmesi Raman ve IR spektroskopilerine canlılık getir-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

miştir. Bilgisayar teknolojisinin ve mikroprosessörlerin geliştirilmesi ise, daha önce hayal olarak düşünülen Fourier Transformasyon (FT) metodlarının gelişmesine neden olmuştur. Ne şekilde bir spektrum alınırsa alınsın, her zaman sonuçlar spektroskopistin yorumunu gerektirir.

1.3.3. Ultraviole-Görünür ve Dairesel Dikroizm Spektroskopileri

Elektronik soğurma spektroskopisi, bir molekülün temel enerji durumundan uyarılmış enerji durumuna geçerken, enerji miktarını ve olasılığını ölçer. Uyarma ise, bir elektronun dolu bir yörüngeden, daha yüksek seviyedeki boş yörüngeye hareketidir. Organik moleküllerde ise birçok dolu yörüngeler ve birçok değişik boş yörüngeler bulunduğundan elektronik uyarma yapmak mümkündür. Gerekli enerji miktarı ise, ultraviole (morötesi) ve görünür bölgededir. Organik kimyada önemli olan geçişler ise düşük enerjili geçişlerdir. Yani en yüksek dolu yörüngeden en düşük enerjili boş yörüngeye olan geçişlerdir. Bu geçişler için, ya direkt olarak UV- Görünür spektrumlarından, yada kiral moleküller için hassas olan dairesel dikroizm (Circular Dichroism) (CD) spektroskopilerinden elde edilen bilgilerden yararlanılır. Hem UV-GÖR, hem de CD spektroskopileri aynı fotofiziksel prensiplerden kaynaklanır: molekülün temel elektronik seviyesinden uyarılmış bir üst elektronik seviyesine geçiştir. Bu metodlara yakın yapısal bilgiler optiksel dönme dispersiyonu (Optical Rotatory Dispersion) (ORD) ile de elde edilir.

Soğurma bandının yerinden ve şiddetinden kromofor denilen, bazı fonksiyonel gruplar hakkında kalitatif bilgiler, UV-GÖR ve CD spektroskopileri ile elde edilebilir. Bu metodlar ile; komşu kromoforlarla olan ilgiyi, örneğin konjuge ketonlar, veya bu gruplar bir tepkime ile değişiyorsa, tepkimenin gidişatı hakkında önemli bilgileri verirler. Özellikle CD, kiralite kurallarından faydalanılarak, molekülün mutlak konfigürasyonunun veya konformasyonunun belirlenmesinde kullanılır.

Bu metodlar çözünen madde miktarının belirlenmesi gibi kantitatif ölçümler için de kullanılır. Reaksiyon kinetiği takip edilerek, denge

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sabitinin ölçülmesinde kullanılabilir. Bu metodların hassasiyeti oldukça yüksek olup tipik olarak 10^{-9} M'a kadar ölçüm yapılabilir.

1.3.4. Kütle Spektrometresi (KS)

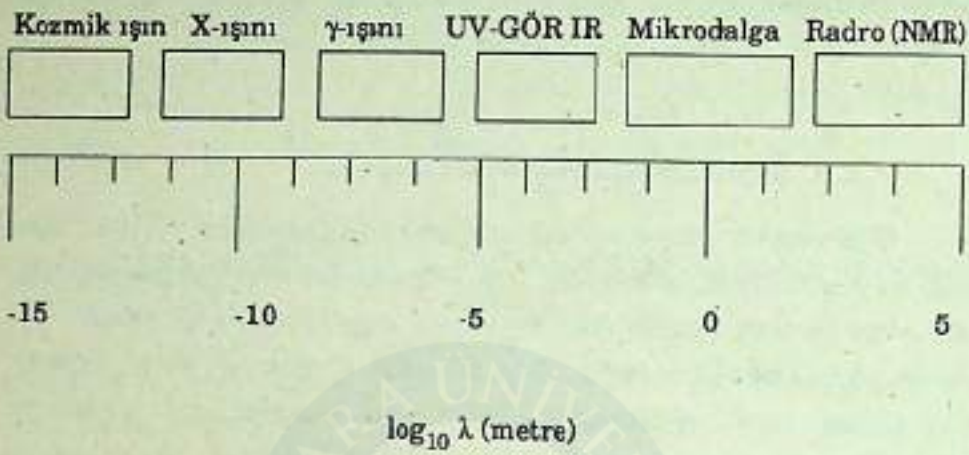
Kütle spektrometresi, elektronların molekül ile çarpıştırılması tekniği ile üretilen gaz fazındaki iyonların incelenmesi metoduna dayanır. KS hem nominal, hem de tam (beş veya daha fazla anlamlı rakama kadar) molekül ağırlığını verir. Tam molekül iyonunu vermesi yanında parçalanan küçük kısımların da kütlesini verir, özellikle; bu parçaların dikkatli incelenmesi molekül yapısı hakkında önemli bilgiler verir. Deney: iyonların yaratılması, gaz fazına geçirilmesi, onların kütle/yük oranlarının ölçümü ve göreceli bolluğunu içerir. Bu ölçümler elektronik ve magnetik özelliklerin kullanılması ile gerçekleştirilir. İzotopların değişik kütlelere sahip olmaları, KS spektroskopisi ile kalitatif ve kantitatif incelenmelerini sağlar. Maddenin bütün hallerinde KS ölçümleri yapmak mümkündür. Örneğin katı halde bulunan, kolay bozunan ve ısısal dayanıklılığı olmayan moleküller gibi.

KS'nin herhangi bir ayırma tekniği ile birleştirilmesi sonucunda karışımlarda çok kolay bir şekilde analiz edilebilirler. KS'nin en önemli özelliği hassas oluşudur. Rutin çalışmalarda mikrogramın altında ($< 10^{-6}$g) çalışılırsa da femtomola kadar (10^{-12} mol) ölçüm yapmak mümkündür. KS deneylerinde kimyasal tepkimeler meydana gelebilir ve bunların kinetiği takip edilebilir.

1.3.5. Elektromanyetik Spektrum

NMR, Vibrasyonel ve Elektronik Spektroskopiler elektromanyetik spektrumun belirli bir bölgesini (Şekil 1-2) kullanırlar. Dolayısı ile bulundukları bölgeye göre spesifik isimlendirilirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 1. 2 Elektromagnetik spektrum

KS soğurma değil de, kütle sayısını ölçtüğü için elektromanyetik spektrumda gözükmez.

Denklem 1.2 frekansla, dalga boyu arasındaki ilgiyi verir.

$$\nu = c/\lambda \qquad \textbf{(Denklem 1. 2)}$$

c: ışığın boşluktaki hızı (2.998×10^8 m/s)

h: Planck değişmezi (6.624×10^{-34} J.s)

$$\Delta E = h\nu$$

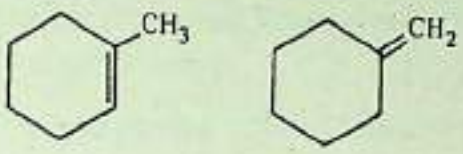
ΔE: molekül tarafından soğrulan enerjidir. Dolayısı ile enerji frekansla direkt ilgilidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

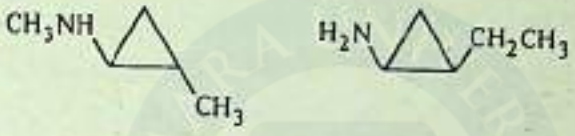
PROBLEMLER

1. 1. Aşağıdaki molekül çiftinin yapısal mı, yoksa stereokimyasal izomer mi olduğunu belirtiniz.

a.



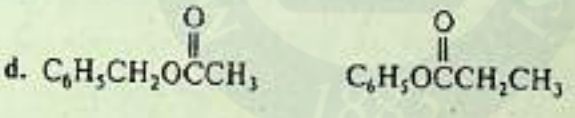
b.



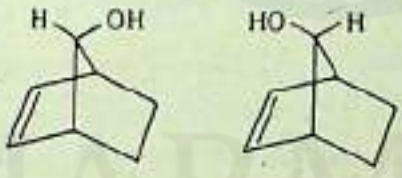
c.



d.



e.



1. 2 Yukarıda 1. 1 problemindeki moleküllere aşağıdaki işlemleri uygulayınız.

a) Her molekülün molekül formülünü yazınız ve C,H, N ve O yüzdelerini hesap ediniz.

b) Doymamışlık sayılarını hesap ediniz.

c) Bulunan fonksiyonel grupları işaretleyiniz.

1. 3. Aşağıdaki elementel analizleri verilmiş moleküllerin ampirik formüllerini hesap ediniz.

a. C, 59,89; H, 8,12; O, 31,99

b. C, 66,02; H, 10,34; N, 10,96; O, 12,68

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM 2

NÜKLEER MAGNETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ

2. 0. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisinin (NMR) Temel Prensipleri

2. 1. Nükleusun Magnetik Özellikleri

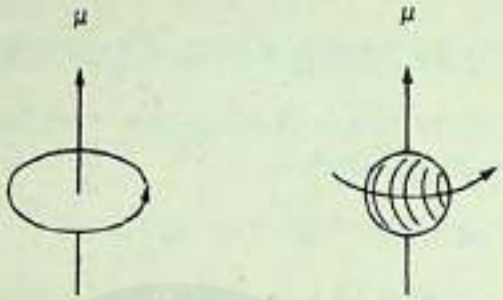
Organik bir molekülün yapısının tespitinde ideal olarak istenilen, bir mikroskopla çıplak gözle bakma tekniğidir. Bu şekilde molekülde bütün atomların yerleri, cinsleri ve konformasyonları kesin olarak tanımlanır. Bugün NMR bazı nükleusların magnetik özelliklerini kullanarak, örneğin hidrojen-1 (^1H) veya karbon-13 (^{13}C) onların tanımlanmalarını sağlar. NMR deneyi belirli bir nükleusa ayarlanabilir, bu şekilde bir molekül içerisinde o atomun portresi çıkartılabilir. Hayali mikroskop benzetmesinde düşünüldüğü gibi, NMR molekülün tam şeklini vermez. Analizci sanki bir bulmaca gibi, iki ucu birbirine uyan bu parçaları uygun bir şekilde biraraya koymak zorundadır.

NMR deneylerini gerçekleştiren değişik nükleusların magnetik özellikleridir. Genel olarak hareket eden yüklü parçacıklar bir magnetik alan yaratırlar ve bir magnetik momente, μ, sahiptirler. Bazı nükleuslar sanki dairesel yolda hareket eden yük gibi davranırlar (Diyagram 2.1). Protonlarda yüklü olduklarından bunların da vektöryel bir magnetik momenti vardır.

Karbon (^{12}C) ve Oksijen (^{16}O) gibi çok yaygın ve dönmeyen nükleusların spin (dönme) kuantum sayıları (I = O) sıfırdır ve NMR'la ölçümleri yapılamaz (Diyagram 2.2). Dönen nükleuslar eğer küresel simetriye sahiplerse, bunların spin kuantum sayıları I = 1/2 dir. Küresel olmayan kuadrıpolar (dört kutuplu) yüke sahip olan nükleusların spin kuantum sayıları I = 1 veya 1 + n (1/2)' dir. Örneğin I = 1/2 sahip olanlar: ^1H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{29}Si ve ^{31}P ve I = 1 + n(1/2) olanlar: (n = 0,1,2...) ^2D, ^7Li, ^{11}B, ^{14}N, ^{17}O ve ^{23}Na'dur. I sayısının kesin değeri nükleusta bulanan nötron ve proton sayılarının toplamıyla ilgilidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Diyagram 2. 1



Dairesel hareket eden yük Küresel nükleusun dönmesi

Alan yük şiddeti B_0 (tesla cinsinden) olan kuvvetli bir magnetik alana sahip bir laboratuvar mıknatısının kutupları arasına çok küçük bir miktar madde yerleştirilerek NMR deneyi yapılır (Diyagram 2.3). Magnetik alana konmayan nükleuslar gelişi güzel yönlenirler ve eşittirler. Magnetik aktif olan nükleuslar, magnetik alana konulduklarında belirli ve kesin tanımlanmış magnetik kuantum sayılarına sahip olurlar (kuantize olmuş değerler) (Diyagram 2.4). Spin kuantum sayıları I = 1/2 olan nükleuslar magnetik alanda iki türlü yönlenebilirler. Yani ya magnetik alan yönünde veya alana karşı yönde (enerji seviyeleri sayısı = 2 I + 1). Aynı yöne yönlenmiş olanlar $I_Z = + 1/2$, ters yönde yönlenmiş olan nükleuslarda $I_2 = - 1/2$ spin kuantum sayısına sahiptirler. Zıt yönde olan nükleusların enerji seviyeleri daha yüksektir ve bu durumu nükleuslar tercih etmezler.

Enerji seviyeleri arasındaki dağılımlar Boltzmann dağılım yasasına uyarlar. Yani + 1/2 enerji seviyesinde biraz daha fazla nükleus vardır. Verilen bir B_0 değerinde tanımlanmış iki enerji düzeyi vardır. $E_2 : I = - 1/2$ daha az kararlı, $E_1 : I = + 1/2$ daha kararlı enerji seviyeleridir. İki enerji seviyesi arasındaki fark ΔE, Denklem 2.1'de verilmiştir. Burada h, Planck sabiti ve γ giromagnetik oran denilen nükleusun birçok özelliklerini içeren bir sabittir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)\gamma B_0 \qquad \textbf{(Denklem 2. 1)}$$

Bu basit ilgi NMR' ın temel denklemidir. Bu ilgiden de anlaşıldığı gibi iki enerji düzeyi arasındaki fark B_0 (alan şiddeti) ve γ, nükleer özelliğe bağlıdır. ^{1}H'dan ^{235}U'e kadar bütün elementler değişik γ değerine sahiptirler ve NMR aleti ölçülen elementin oranına, γ, göre ayarlanmalıdır. Şekil 2.1'de belirtildiği gibi B_0 artıkça iki enerji seviyesi arasındaki fark da artmış olacaktır.

Diyagram 2. 2

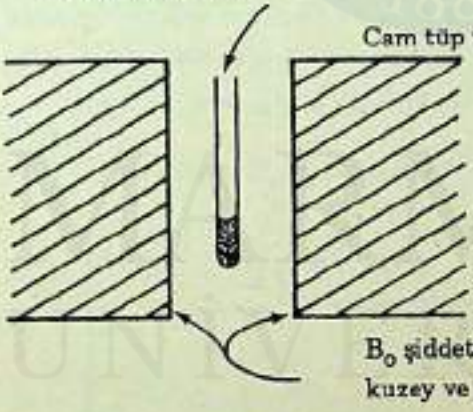


Dönmeyen
I = 0

Dönen Küre
I = 1/2

Dönen Elipsoid
I = 1, 3/2, 2, ...

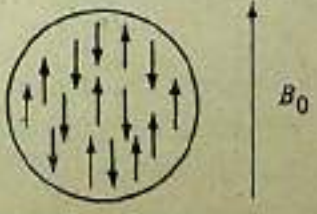
Diyagram 2. 3



Diyagram 2. 4

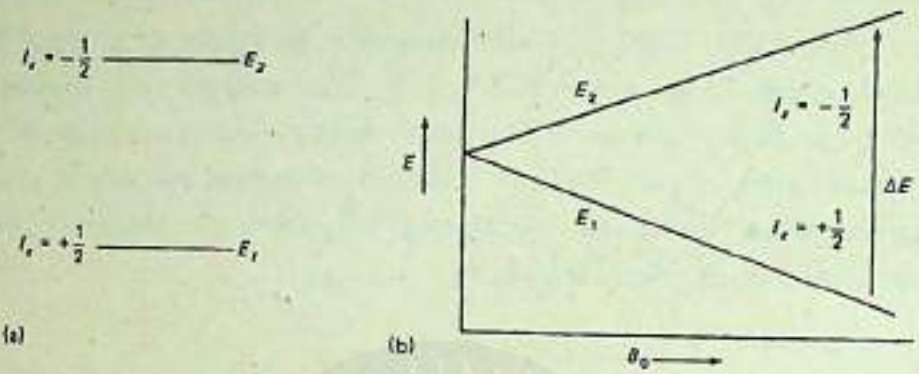


B_0 yokluğunda örnek içerisindeki
nükleer magnetler



Bo varlığında
nükleer magnetler

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

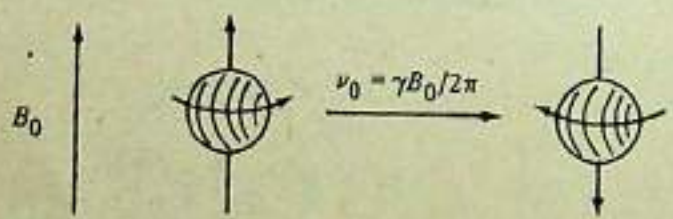


Şekil 2. 1 (a) B_0 şiddetindeki alanda I = 1/2 olan nükleusun spin durumu
(b) ΔE değerinin B_0 değerine bağımlılığı

B_1 değerinde ikinci bir magnetik alan uygulanarak bu iki farklı spin durumlarının varlığı tespit edilir. B_1 elektromagnetik spektrumun bir parçasıdır ve karakteristik (ν) frekansa sahiptir. Bu frekansın enerji ($E = h\nu_0$) değeri, iki enerji seviyesini yaratan ($h/2\pi \cdot \gamma B_0 \nu_0$) enerji değerine ulaşıncaya kadar ν_0 değiştirilerek ayarlanabilir ($h\nu_0$). Bu değerde enerji soğrulması meydana gelir ve düşük enerji seviyesinde bulunan nükleuslar gerekli enerjileri alıp bir üst seviyeye atlarlar. Bu olaya rezonans denir ve bu değer elektronik olarak tespit edilir.

Yani $h\nu_0 = (\frac{h}{2\pi})\gamma B_0$ olur ve rezonans frekansı $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\Pi}$ dir (Diyagram 2.5).

Diyagram 2. 5



Alan yönünde yönlenmiş (daha kararlı)

Alana zıt yönde yönlenmiş (daha az kararlı)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

B_o değerleri 1,4 den 14 teslaya kadar olabilir: B_1 alan frekans değerleri proton için radyo frekans alanındadır (rf). Örneğin 60 MHz' de B_o= 1,4 tesla ve 600 MHz' de B_o = 14 tesladır.

(1 MHz =1 milyon hertz veya devir/sn)

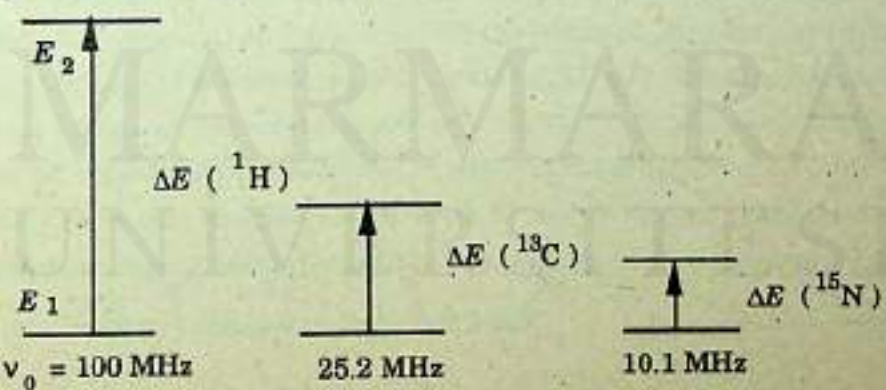
Diğer nükleuslar farklı değerlerde rezonansa geçebilirler.

Örneğin; 2,35 teslada ^{13}C için 25,2 MHz ^{15}N için 10,1 MHz , ve ^{1}H için 100 MHz'dir.

Bu sayılar aynı magnetik alanda protonun enerji seviyeleri arasındaki farkın (E_1 ve E_2), karbon-13 ve azot-15'inkinden daha fazla olacağını göstermektedir. Diyagram 2.6 bu durumu temsili olarak göstermektedir. ΔE arttıkça E_2 nin göreceli enerji seviyesi yükselir ve o seviyede bulunan nükleusun sayısında da azalma olur. Dağılım farklılığının artması daha fazla enerjinin soğrulmasına neden olduğundan NMR sinyalleri daha iyi ve kolay gözlenir.

Örneğin; 2,35 teslada ^{13}C 25,2 MHz' de, ^{15}N 10,1 MHz' de ve ^{1}H 100 MHz' de rezonansa geçerler.

Diyagram 2. 6



NMR deneyi magnetik spinlerin B_o gibi kuvvetli bir manyetik alana yerleştirilmesi ve enerji seviyeleri arasındaki farka karşılık gelen B_1 alanının uygulanarak I_z değerlerinin tespit edilmesidir. Bu enerji farkı giromagnetik orana, γ, bağlı olarak her nükleus için değişiktir (Denklem 2.1).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. 2. Kimyasal Kayma

Yukarıdaki tartışmalardan sadece γ ve B_0 ile belirlenen bütün nükleusların, örneğin bir moleküldeki bütün protonların, ν_0 değerinin aynı olduğu anlaşılabilir. Aslında bir molekül içerisinde değişik çevreye (komşuya) sahip olan protonlara baktığımızda bunların çevrelerindeki elektron bulutlarının aynı olmadığı görülür. Dolayısı ile nükleusun gerçekten hissetiği manyetik alan B_{yerel}, elektron bulutlarının uygulanan manyetik alan ile girişimi sonucu arttırılabilir veya azaltılabilir. σ değeri (perdeleme değişmezi) elektronların B_0'ını değiştirme kabiliyetlerinin bir ölçüsüdür.

$$B_{yerel} = B_0 (1 - \sigma) \qquad \textbf{(Denklem 2. 2)}$$

Perdeleme bileşikten bileşiğe, hatta aynı bileşiğin içerisinde bile değişiklikler gösterir. Bundan dolayı rezonans frekansı B_0 ve γ ya bağlı olduğu gibi, elektronik çevreye de bağlıdır (Denklem 2.3).

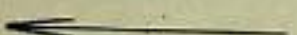
$$\nu_0 = \gamma B_0 (1 - \sigma) / 2\pi \qquad \textbf{(Denklem 2. 3)}$$

Elektronik çevre etkisi ile rezonansın değişmesine kimyasal kayma denir. Bazan rezonans ve kimyasal kayma birçok durumlarda aynı anlamda kullanılır. Denklem 2.3'den görüldüğü gibi σ'nın işareti negatif olduğu için sabit B_0 değerlerinde perdeleme, düşük ν_0 değerlerinin meydana gelmesinden olur. Diğer bir deyişle perdeleme azaldıkca rezonans frekansı artar. Örneğin hidrojen civarına elektronegatif (elektron çeken) bir grup konulduğunda, proton etrafındaki elektron bulutlarını bu grup çekeceğinden, proton etrafında daha az perdelenme olacak ve neticesinde rezonans frekansı artacaktır. Buna basit bir örnek verecek olursak:



X'ın CH_3X içerisinde elektron çekme etkisi

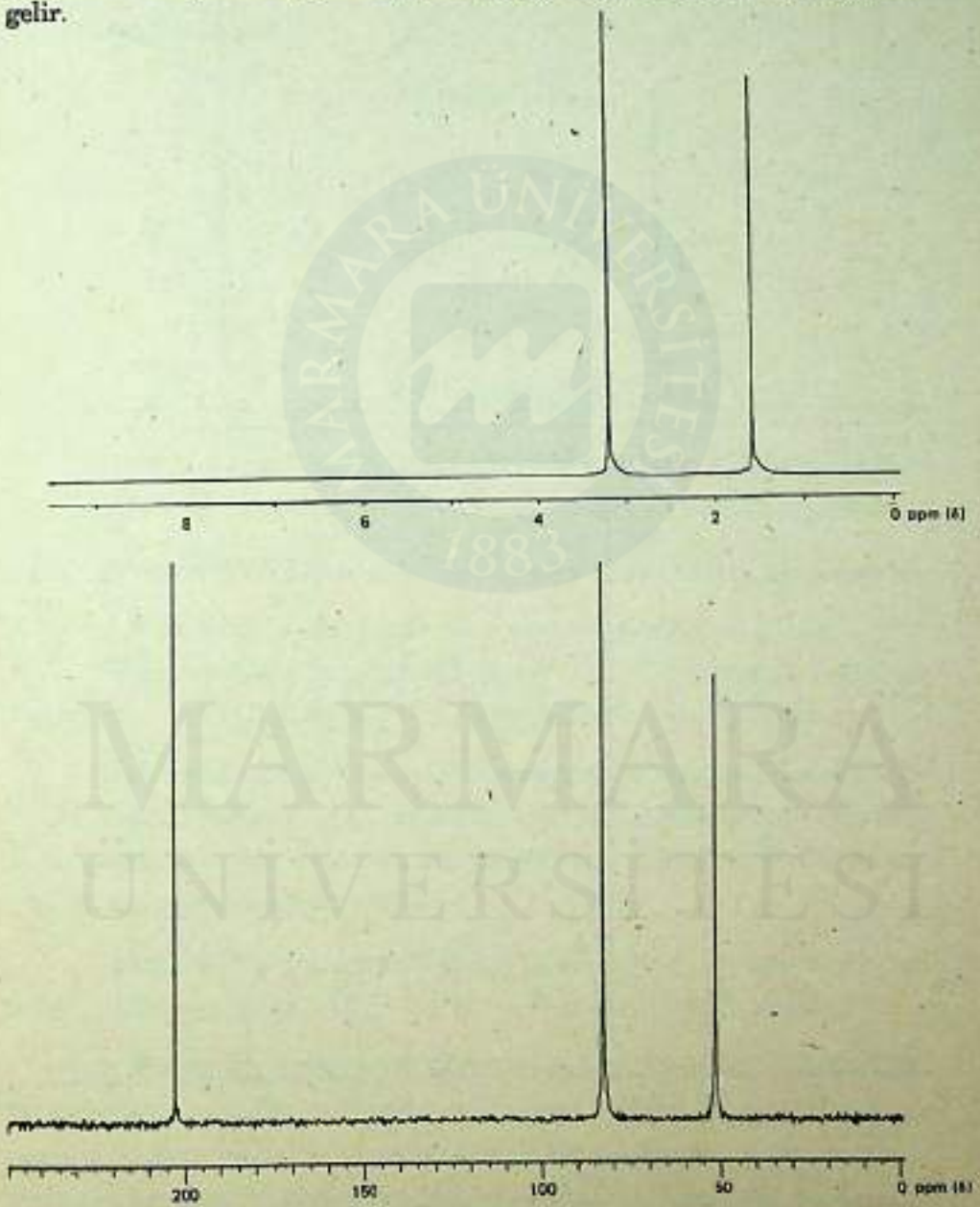
CH_3F CH_3OCH_3 CH_3Cl $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ CH_4



düşük perdeleme, yüksek rezonans frekansı.

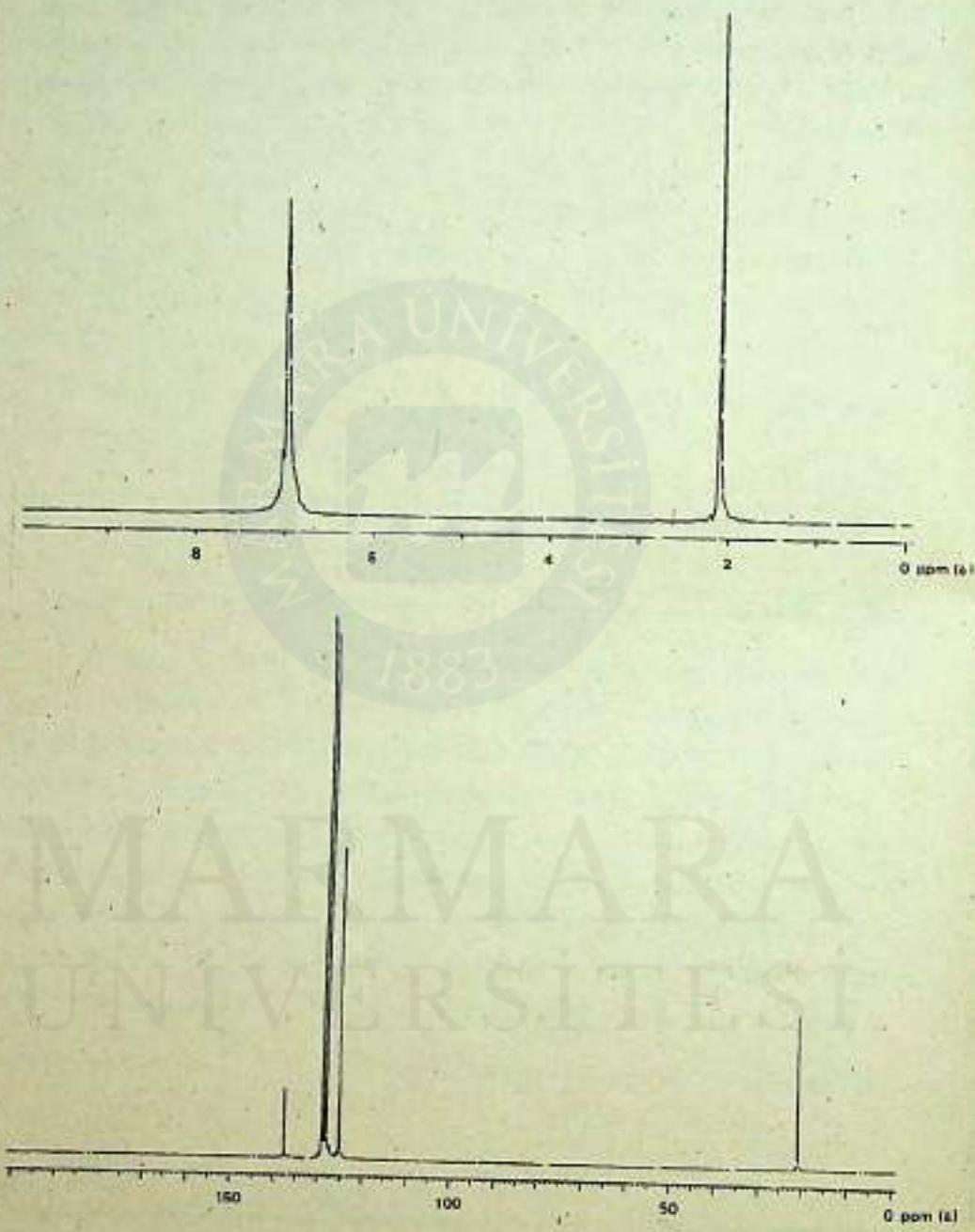
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şekil 2.2' de metil asetatın proton ve ^{13}C spektrumları verilmektedir. Her ne kadar ^{13}C' nun doğal bolluğu % 1.1 ise de NMR deneyleri çok küçük örnekler üzerinde yapılabilir (I = 1/2). B_1 frekansı sabit bir hızla değiştirilerek proton ve ^{13}C'nun rezonans frekansları tespit edilmeye çalışılır. Bu değerlerde grafikte görüldüğü gibi pikler (doruklar) meydana gelir.



Şekil 2. 2. Çözgensiz metil asetatın yukarda 90 MHz'lik proton ve aşağıda 22,6 MHz' lik ^{13}C spektrumları gözükmektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



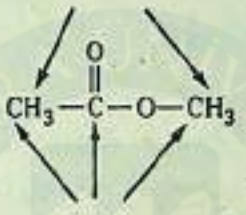
Şekil 2. 3. Çözgensiz Toluen molekülünün 90 MHz proton spektrumu üstte ve karbon -13 spektrumda altta verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Molekülün yapısından da görüldüğü gibi, Şekil 2.2' de iki tip proton ve üç tip karbon sinyali gözlenmektedir. Metil grupları hem proton hem de karbon rezonansları verdiği halde, karbonil grubunda proton olmadığından bu grup sadece karbon rezonansı vermiştir.

Diyagram 2.7

^{1}H rezonansları



^{13}C rezonansları

Proton rezonansları bunlara bağlı olan grupların elektronegatiflikleri düşünülerek belirlenir. Ester oksijeni $-OCH_3$ karbonil oksijeninden ($CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}$) daha fazla elektron çektiğinden bu gruba bağlı olan protonlar daha az perdelenerek, daha yüksek frekansta rezonansa geçerler. Molekülün ^{17}O rezonansı da vermesi beklenir. Eğer alet uygun frekansa ayarlanırsa eser miktardaki ^{17}O' lerle de NMR deneyleri yapılabilir.

NMR deneylerinin başarısı, rezonans çizgilerinin (bantlarının) dar ve bu rezonanslarında geniş bir alana yayılmış olmasına bağlıdır. Frekans biriminde (Hz veya dönüm/saniye) her bir pik 0,5 Hz'lik bir genişlikten daha da küçük olabilir.

1,41'teslada protonların frekans alanı 1000 Hz' den büyük ve diğer nükleuslar içinse ^{13}C, ^{15}N, ^{17}O ve ^{19}F bir kaç bin Hz olabilir.

Bütün farklı protonların farklı kimyasal kayması olmayabilir. Toluenin aromatik protonlarında olduğu gibi (Şekil 2.3) bazı çakışmalar olabilir. Her ne kadar metil protonları iyi bir şekilde kaymışsa da, *orto*, *meta* ve *para* protonları yeteri kadar güzel ayrılmamıştır. Bu protonların önemli değişikliğe neden olacak bir elektronik çevreye sahip olamama-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

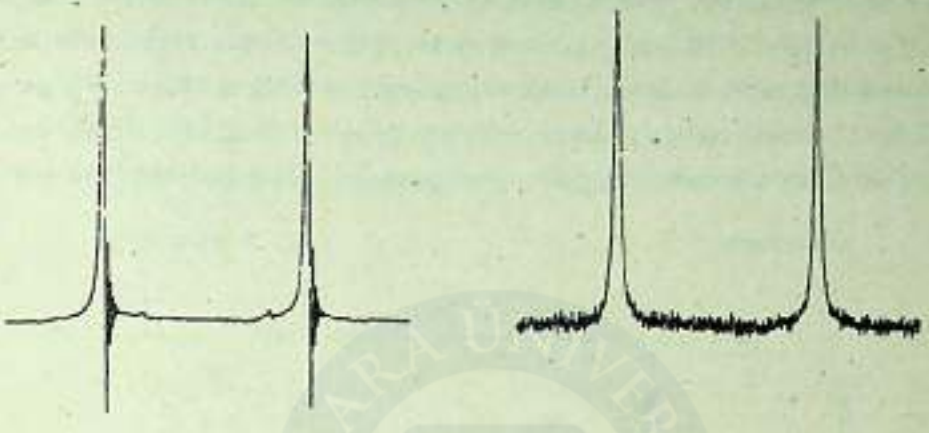
ları onların birbirine yakın çıkmalarına neden olmuştur. Karbon-13 spektrumunda ise metil rezonansına ek olarak, dört aromatik karbon piki gözükmektedir. Bunlar, *o*, *m*, *p* ve *ipso* karbonlarıdır. Tabiki ipso karbonunda hidrojen olmadığından bu, proton spektrumunda gözükmemektedir. Bu şartlarda NMR'ın bir mikroskopa ne kadar benzediği görülmektedir.

2.3. Eşleşme Sabitleri

Eğer izlenen rezonansa yakın diğer magnetik nükleuslar varsa rezonans formunun şekli değişir. Örneğin ($CHFCl_2$) diklorofluorometan molekülünde protona komşu olan ^{19}F vardır. Hem proton hem de flor 1/2 spinine sahiptir (I_z=1/2). Fluorun muhtemel iki spin durumu vardır. Bunlar - 1/2 ve + 1/2 dir. Proton rezonansı bu durumdan iki değişik şekilde etkilenecektir. Yani normal çıkması gereken frekansta bir pik yerine, o pik frekansından biraz fazla ve biraz az olarak iki pik verecektir (Diyagram 2.8 ve Şekil 2.4). Aynı şekilde ^{19}F'da protondan etkilenecektir.

Klor gibi kuadrıpolar nükleuslar sık sık magnetik etkisi yokmuş gibi davranır ve genellikle ihmal edilirler. Böylece diklorometan sadece bir pik verir ve klor tarafından yarılmaz. Komşu spinlerin gözlenen pikleri daha çok piklere yarmasına spin-spin eşleşmesi denir. Bu iki pikin arasındaki uzaklık, ise bunların birbirini ne kadar etkilediklerinin bir ölçüsüdür. Bu sabit sayıya eşleşme sabiti denir ve J ile gösterilir. J'nin birimi Hz dir. $CHFCl_2$ molekülünde J değeri kuvvetlidir J = 50,7 Hz. Bu değer, diğer proton eşleşmesine göre çok yüksektir. Frekans, $\Delta E = h\nu$ formülünden herzaman enerjiye çevrilebilir. Eğer eşleşen çok farklı iki spin varsa bunlara AX sistemi denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

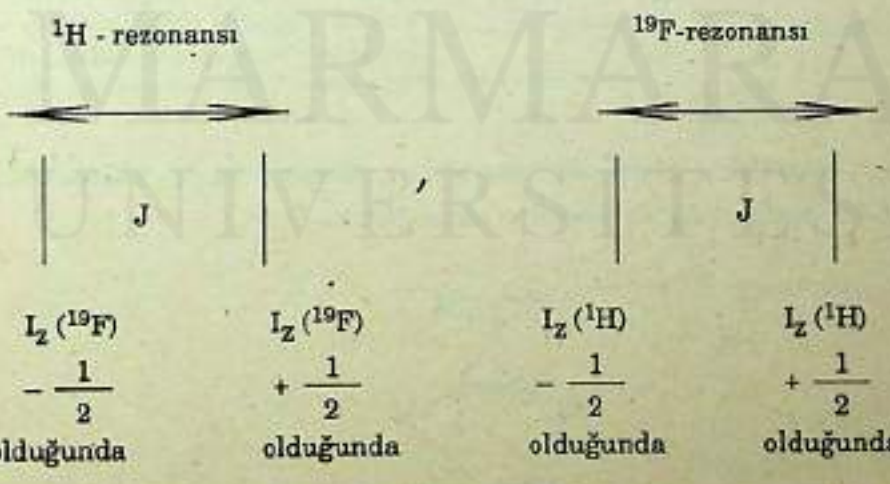


$CHFCl_2$ nin çözgensiz

Şekil 2. 4 (a) 90 MHz'lik proton spektrumu
(b) 84,6 MHz'lik Flor-19 spektumu

Şekil 2.4'ten görüldüğü gibi A ve X pozisyonları spektrumda aynıdır. Çünkü J değeri etkileşme derecesinin bir ölçüsüdür. Bu, hem proton hem de flor atomu için aynıdır.

Diyagram 2.9

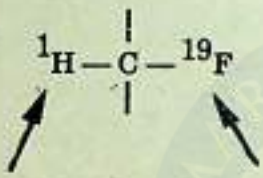


Nasıl olurda bir nükleus komşusunun spin durumunu "bilir"? Her ne kadar birkaç açıklama getirilmişse de, en önemli olan indirekt

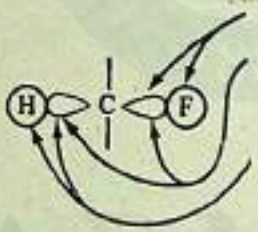
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olanıdır. Komşu nükleuslar kendilerini çevreleyen elektronların spinlerini polarlaştırırlar. Yani B_0 alanına göre elektron spinlerini biraz daha doğrulturlar. Bu spin polarlaşması diğer bağın elektronlarının arasından geçer ve sonuçta rezonansa geçen nükleusa ulaşır (Diyagram 2.9). Böylece J bağlar yoluyla girişimde bulunur. Bu da genellikle molekülün stereokimyası ve bağların pozisyonu ile ilgili önemli bilgileri verir.

Diyagram 2. 9

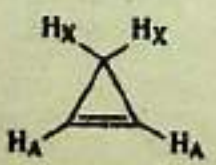


Rezonansa geçen nükleus — Eşleşen nükleus



1. ^{19}F nükleus spini elektronları polarlaştırır.
2. Polarlaşma elektronlar tarafından yayılır.
3. Rezonansa geçen ^1H polarlaşan elektron spinini tespit eder ve böylece ^{19}F'un spinini belirlenir.

Rezonansa geçen nükleusa komşu, birden fazla da nükleus olabilir. Siklopropen A_2X_2 sistemine klasik bir örnektir.



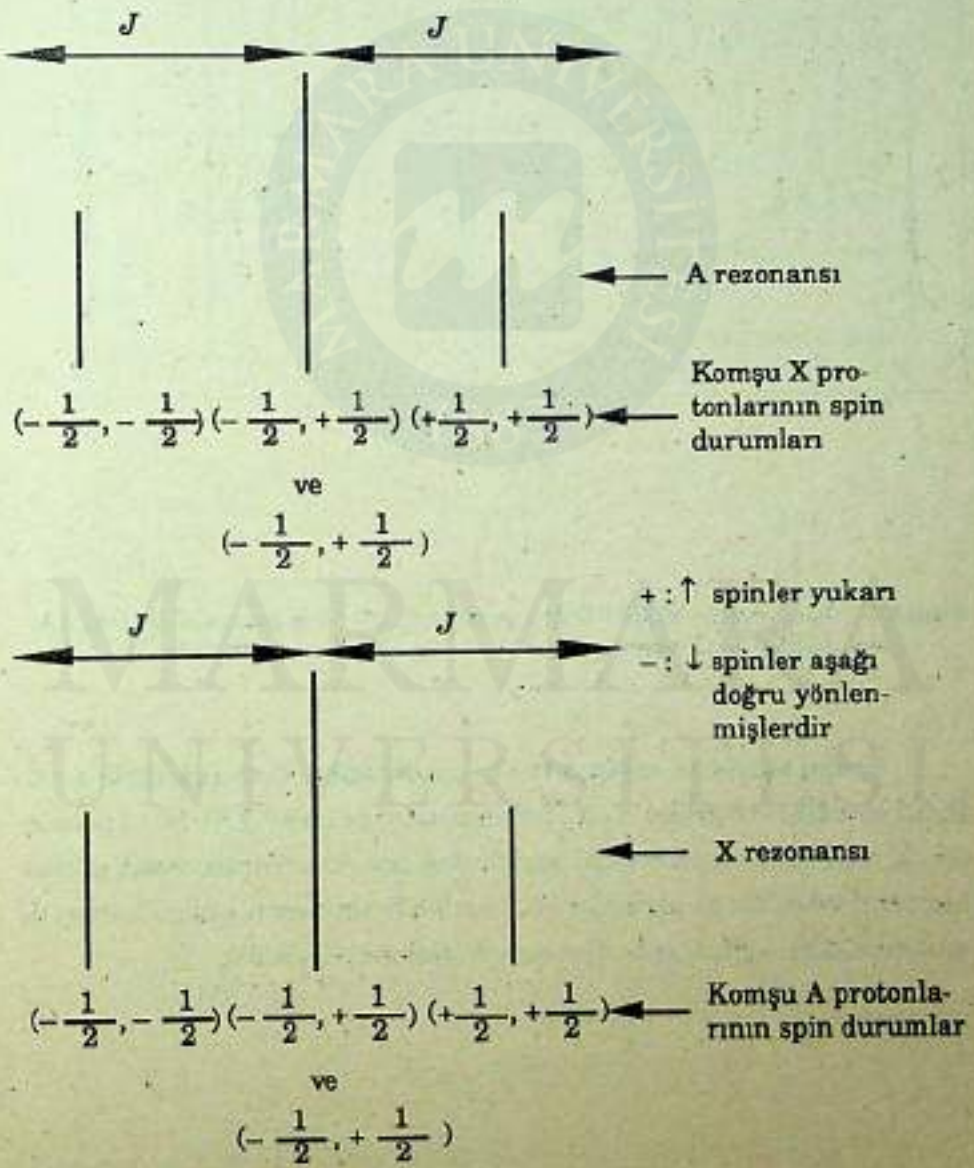
Siklopropen

Burada her X protonu, siklopropen birbirinin aynısı olan A protonları ile eşleşmişlerdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

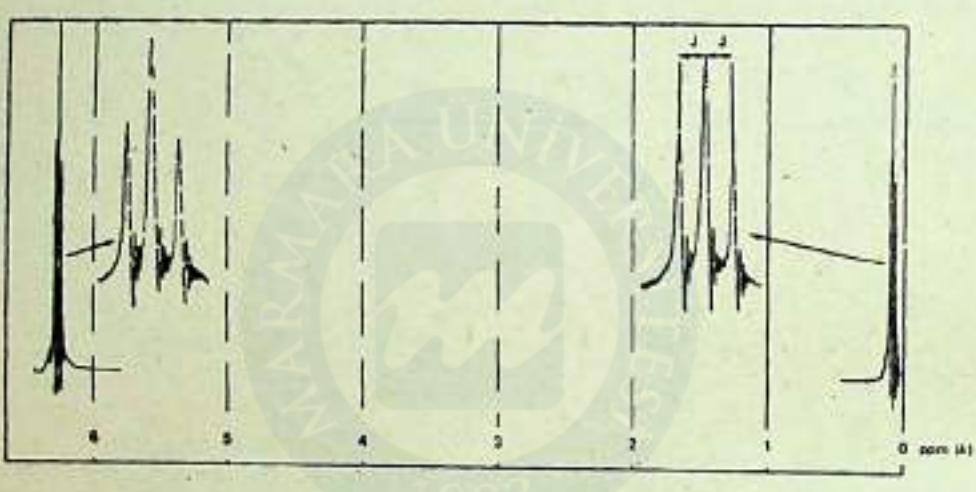
İki A protonun spinleri beraberce düşünülmelidir. Her iki spinde pozitif (+1/2 , +1/2) veya her ikiside negatif (-1/2 ; -1/2) veya biri pozitif biride negatif olabilir (+ 1/2, - 1/2 veya - 1/2, + 1/2), (-, +) ve (+, -) durumları arasında fark yoktur. Böylece X protonunun, A'nın spin durumuna bağlı olmak koşulu ile, üç değişik çevresi vardır (+ +), (+ -) (- +), (- -). Bundan dolayı X protonunun 1: 2: 1 oranında üçlü bir piki oluşur.

Diyagram 2. 10



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A protonu da aynı mantıkla spektrumda üçe yarılmış olarak görünür. Bununla beraber siklopropendeki etkileşimler çok küçüktür ve J sadece 1,8 Hz dir.

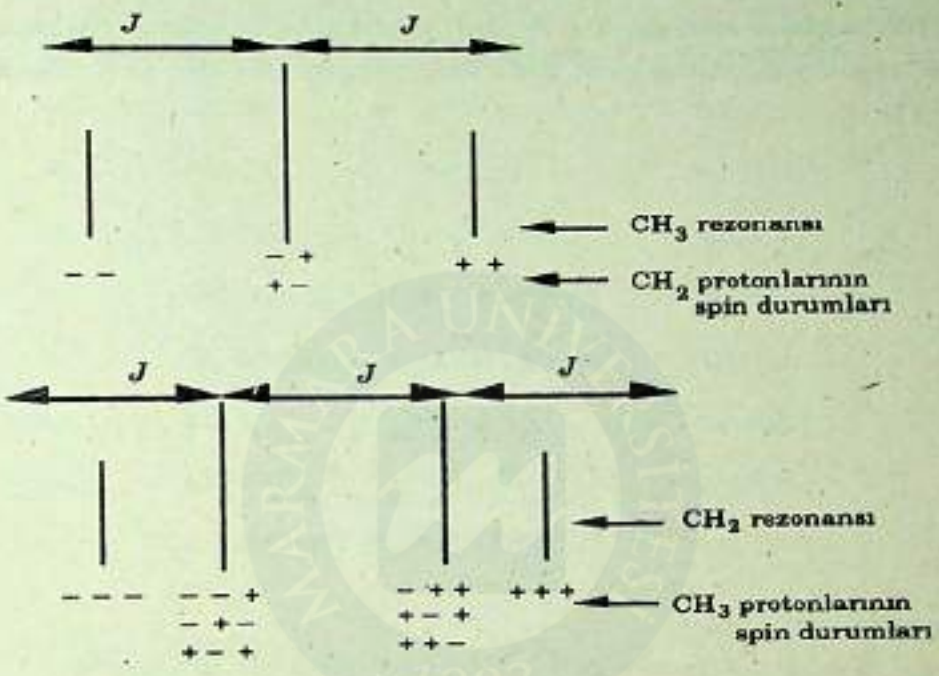


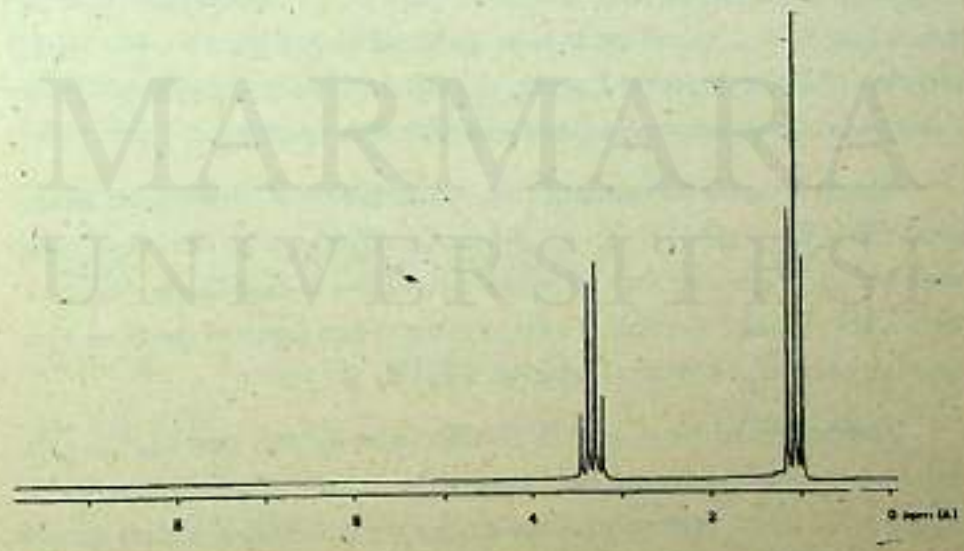
Şekil 2. 5 Siklohekzenin 90 MHz proton spektrumu (- 70 °C ve çözgensiz). Spektrumun genişliği 600 Hz dir ve ikinci resimler ise 10 defa büyütülmüştür.

Komşu spinlerin sayısı arttıkça spektrumun karmaşıklığıda artar. Dietil eterdeki etil grubu $A_2 X_3$ formu oluşturur (Şekil 2.6). Metil protonları komşu metilen protonları tarafından üçe, kendileride metil protonları tarafından dörde yarılırlar. Bunun böyle olmasının nedeni komşu üç protonun dört değişik spin durumunda bulunabilmesidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Diyagram 2. 11





Şekil 2. 6 Dietileterin çözgensiz 90 MHz proton spektrumu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Genel kural olarak, eğer bir nükleus n nükleusu ile eşleşmişse, ve de ikinci dereceden (ileride açıklanacak) bir etkileşim değilse, n + 1 tane yarılma gözlememiz gerekir. Piklerin yüksekliklerideki binom açılımının katsayılarına karşılık gelir, buda Pascal üçgeninden elde edilir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Pascal üçgeni

$$\begin{array}{c} X \\ | \end{array}$$

Eğer X magnetik değilse - CH_2 - CH - CH_2 - sisteminde CH rezonansı 1: 4: 6: 4: 1 oranlarında beşe yarılmış olarak gözükecektir. Aynı şekilde - CH $(CH_3)_2$ izpropil grubunun CH protonuda 1: 6: 15: 20: 15: 6: 1 oranında yediye yarılmış olarak çıkacaktır Çizelge 2.1.

Önemli ölçüde eşleşme üç bağ üzerinden *visinal* (komşu karbonların hidrojenleri gibi) (H - C - C - H) yapılır (Çizelge 2.2). Dört veya daha uzak bağlar üzerinden yapılan eşleşmeleri normal koşullarda gözlemek çok zordur. İki bağ üzerinden oluşan eşleşmelere *geminal* denir ve aynı karbona bağlı olan hidrojenlerdeki gibidir (H - C - H).

Geminal protonları, genellikle moleküler simetri elemanı ile ilgilidirler ve bundan dolayı eşittirler. Kaba bir deyişle eşit protonlar hiçbir zaman birbirlerini yarmazlar. Örneğin birçok moleküller, sadece bir pik verirler. Benzen, aseton, kloremetan, etan gibi (kural dışı durumlar dördüncü bölümde incelenecektir.)

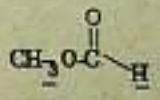
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 2. 1 Birinci Dereceden, Yaygın Spin-Spin Yarılmaları ve Şekilleri

Spin Sistemi	Molekül Yapısı	A'nın Yarılması	X'in Yarılması
AX	$-CH^{A}-CH^{X}-$	ikili (1:1)	ikili (1:1)
AX_2	$-CH^{A}-CH_2^{X}$	üçlü(1:2:1)	ikili (1:1)
AX_3	$-CH^{A}-CH_3^{X}-$	dörtlü (1:3:3:1)	ikili (1:1)
AX_4	$-CH_2^{X}-CH^{A}-CH_2^{X}-$	beşli (1:4:6:4:1)	ikili (1:1)
AX_6	$CH_3^{X}-CH^{A}-CH_3^{X}$	yedili (1:6:15:20:15:6:1)	ikili (1:1)
A_2X_2	$-CH_2^{A}-C_2^{X}-$	üçlü (1:2:1)	üçlü (1:2:1)
A_2X_3	$-CH_2^{A}-CH_3^{X}$	dörtlü (1:3:3:1)	üçlü (1:2:1)
A_2X_4	$-CH_2^{X}-CH_3^{A}-CH_2^{X}-$	beşli (1:4:6:4:1)	üçlü (1:2:1)

Bir organik molekülde karbonların % 99'u magnetik olmayan karbon-12 olduğundan, bütün pratik amaçlar için karbon hidrojen eşleşmesi gözlenmez. % 1 oranındaki magnetik karbon-13' ler protonla eşleşir ama, bu karbon-12'lere bağlanmış diğer bütün hidrojenler tarafından gözlenmez hale getirilir. (Son yıllarda geliştirilen özel yöntemlerle bunları gözlemek mümkün hale getirilmiştir.)

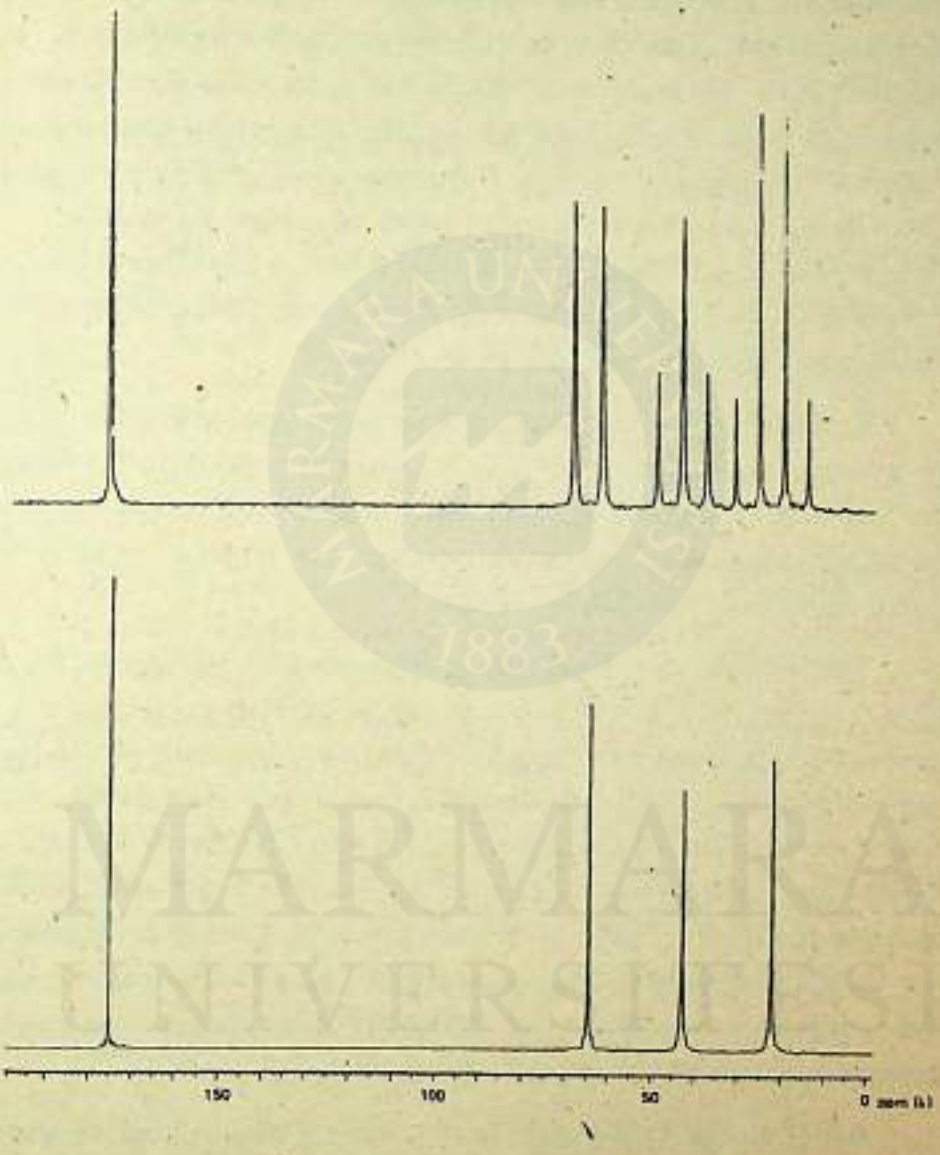
Çizelge 2. 2 Protonlar Arasında Yaygın Eşleşmeler

Eşleşen	Bağ sayısı	J'nin büyüklüğü	Örnek
H-C-C-C-H	4	küçük	
H-C-C-H	3	normal izlenir	$ClCH_2\ CH_3$
H-C-H	2	simetriden dolayı izlenmez.	

Karbon spektrumunda ise %1 oranındaki ^{13}C atomları direkt izlenir, ^{12}C'lerin spektrumu yoktur. Karbon-13'e komşu hidrojenler karbon piklerini normal şekilde yararlar. En önemli eşleşmeler ^{13}C'e bağlı protonların bu karbonlarla yaptığıdır. Örneğin metil karbonu ($-CH_3$) dörde, metilen karbonu ($-CH_2$) üçe, metinil karbonu (-CH) ikiye yarılırlar; kuaterner karbonlar, hidrojenleri olmadığından yarılmazlar. Şekil 2.8'de 3-hidroksi butirik asit için bu yarılmaları izlemek mümkündür. $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$. Peki neden Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'deki karbon spektrumlarında bu yarılmaları izleyemedik? Spin-spin yarılmaları, spektrumları bazı durumlarda sadeleştirmek için, eşleşmeyi yok etme, ayrıştırma, (decouple) denilen bir enstrümental teknikle spektrumdan uzaklaştırılırlar. Buda komşu nükleusa üçüncü bir magnetik alanın B_2, uygulanması ile olur. Bu uygulanan alan değişik spin durumlarını denge durumuna getirir. ($+ 1/2 \rightleftarrows -\frac{1}{2}$). Eğer bu işlem çok hızlı oluyorsa rezonansa giren nükleus bu bireysel spin durumlarının yerine bunların ortalamalarını görecektir. Buda sanki hiç eşleşme yokmuş gibi bir konum yaratacaktır. Bu şartlar altında rezonansa giren nükleusun, komşu nükleus ile ilgisi kesilmiş olacaktır.

Şekil 2.2 (altta) B_1 frekansı ile ^{13}C'ler taranırken, B_2 frekansı ile diğer bütün protonların eşleşmesi önlenir. Bunun sonucu olarak bütün ^{13}C frekansları tek pik olarak çıkarlar. Bu metot bir organik molekülün iskeletini verdiği için son derece faydalıdır. Bu konuya Bölüm 5'te tekrar dönülecektir. Şekil 2.8 (üst kısım) ^{13}C'ların eşleşmiş spektrumunu vermektedir. Bu tip spektrumlar karbonun tipini verdikleri için (metil, metilen, metin veya kuaterner) bazen her iki spektrum beraber incelenir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 2. 8 Çözgensiz 3-hidroksibütirik asidin 22,6 MHz' de karbon-13, (üstte) bütün proton frekanslarının karbon-13'lerden eşleşmesi önlenmiş spektrumları verilmiştir (altta).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2.4. Devamlı Dalga Spektrumları

Şekil 2.2 ve 2.3'te (üstte) spektrumlarının elde edilmesi, proton nükleuslarının frekanslarını yakalamak, B_1 frekansının sürekli değiştirilmesini gerektirir. Bu işlemi yürütmek için birkaç metot geliştirilmiştir. En basit olanı, B_0 alanını sabit tutup B, frekansını değiştirmektir. Burada B_0 kesinlikle sabit kalması gerekir aksi takdirde verilen bir nükleus için rezonans frekansıda sürekli değişir. Genellikle bir spektrumda frekans sağdan sola doğru artar. Eğer B_0 sabit ise frekansın artması perdelenmenin azalması demektir (Denklem 2-3). Bu metoda devamlı dalga ve frekans taraması denir. Çünkü frekans, bir aşırı uçtan, öbür aşırı uca kadar, devamlı taranır.

Eski NMR aletlerinde ise B_1 frekansı sabit tutulup devamlı, alan, Bo, taraması yapılır. Bu şekilde B_0'ın uygun değiştirilmesi ile B_1 deki ν_0'ları tespit edilir. Bu metoda ise devamlı dalga ve alan taraması denir. Bu teknik enstrümental olarak daha kolaydır ve bugün 60 ve 90 MHz proton NMR aletlerinde hala kullanılır.

Eğer frekans sabit tutulursa, spektrumda alan soldan sola doğru artar. CH_3Cl ve CH_4 moleküllerini ele alıp ve Denklem 2.3' ü [$\nu_0 = \gamma B_0 (1 - \sigma)/2\pi$] kullanarak karşılaştıralım. Klor atomları proton etrafından elektronlarını kendilerine doğru çekerek, proton etrafındaki elektron bulutlarını azaltırlar (düşük perdeleme). ν_0'i hem CH_3Cl hem de CH_4'da sabit tutarsak, CH_3Cl rezonansını bulmak için daha düşük bir B_0 uygulamamız gerekecektir. Diğer bir deyişle aynı ν_0'da daha az perdelenmiş olan CH_3Cl protonlarına, CH_4 protonlarından daha düşük bir alan uygulamamız gerekecektir. Spektrum üzerinde frekans taraması veya alan taraması arasında görsel olarak herhangi bir fark yoktur.

Genel olarak kullanılan terimler bir spektrumun sol tarafına "düşük alan", sağ tarafınada "yüksek alan" denilmesidir.

NMR spektrumunda, bir birim sistemi olarak mutlaka frekans kullanılmalıdır. Örneğin, B_0 1,41 tesla değerinde sabit tutulursa proton frekansı ν_0, 60 MHz olur. Çevresi farklı olan bir proton için 60,007238

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MHz denilmesi çok sıkıcı olacağından, alan tarama metodunda kullanılmak üzere daha kolay kullanılabilen kimyasal kayma ölçeği getirilmiştir. Burada referans bir madde seçilerek bunun değerine 0,0 denilmiştir. Kimyasal kaymaların değişimleri bu noktaya göre belirlenerek milyonda bir kısım (ppm) olarak ifade edilmiştir.

Şekil 2.2, 2.3 ve 2.5' deki birimler ppm cinsindendir. Ppm birimi hem alan hem de frekans tarama metodları için kullanılabilir.

Protonlar 1,41 teslada 60,0 MHz' de ise 1 ppm 300 Hz karşılık gelir, ppm'in mutlak alan (tesla) veya mutlak frekans (Hz) yerine kullanılması, kimyasal kaymanın B_0'nun seçiminden bağımsız olduğunu gösterir. Yani 1,41 de (60 Hz) 1 ppm uzaklıktaki iki rezonans çizgisi, yine 2,36 da (100 Hz) 1 ppm birbirinden uzaklıkta bulunacaktır. Karbon-13 spektrumunda da ppm ölçeği kullanılır, fakat alan biraz daha geniştir.

Hem ^{13}C hemde ^{1}H rezonanslarında tetrametilsilan (TMS) çok yüksek alanda (düşük frekans) gözlendiğinden (buda silanın elektron vererek, perdelenmeyi artırmasından dolayıdır, referans olarak seçilmiştir. Buna ek olarak TMS, ucucu, bir çok organik çözülerde çözülen ve kimyasal olarak inert bir bileşik olduğundan iyi bir referanstır.

TMS'den ppm olarak ölçülen uzalık kiyasal kaymayı verir. Hz olarak ölçülen mesafe aşağıdaki formül ile ppm birimine çevrilir. Gelenek olarak TMS'in sol tarafı pozitif sağ tarafı ise negatif işaretlidir.

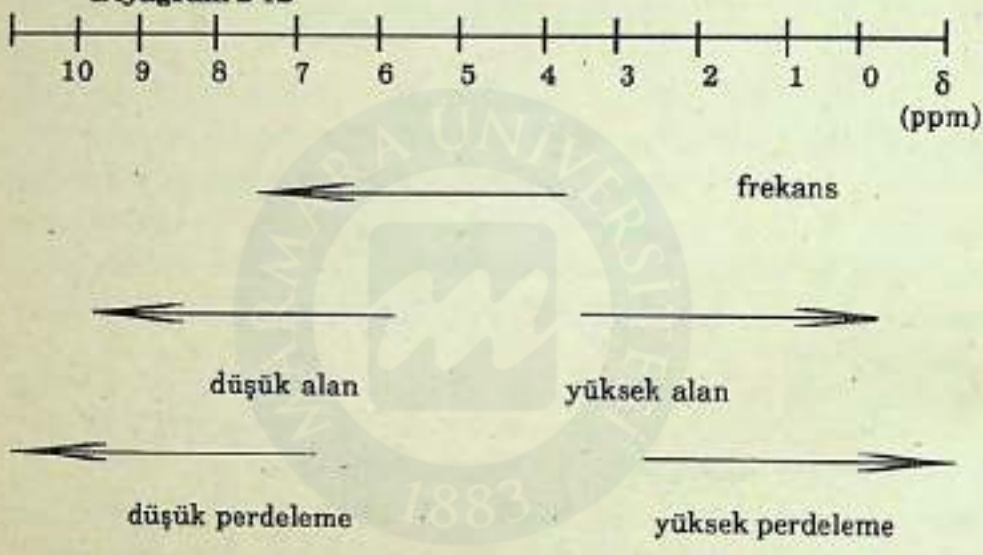
$$\delta\,(\text{ppm}) = \frac{\text{TMS'ten olan uzaklık (Hz)}}{B_1\text{'nın değeri (MHz)}}$$

Örneğin 60 MHz de TMS'dan 84 Hz daha düşük alanda çıkan bir pikin kimyasal kayması $\delta = 1{,}4$ tür. (84/60) TMS'dan daha yukarı alanda çıkan piklerin kimyasal kayma değerleri negatiftir. TMS suda çözülmediğinden, suda çözülen bileşikler için diğer iç standartlar kullanılmalıdır. 3- (trimetilsilil) -1- propan sulfonik asitin sodyum tuzu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

[$(CH_3)_3$ Si $(CH_2)_3SO_3Na$] veya 3- (trimetilsilil)- propionik asidin sodyum tuzu [$(CH_3)_3$ $SiCH_2CH_2CH_2CO_2Na$] suda çözünürler. Bu gruplar içerisindeki trimetil grupları TMS'a yakın rezonansa geçtikleri için sulu çözeltilerde iç standart olarak kullanılırlar. Metilen rezonansları çok küçüktür ve ihmal edilebilirler. Diyagram 2-12 ^1H-spektrumu için tipik bir ölçektir.

Diyagram 2-12



Eşleşme sabiti iki nükleus arasındaki etkileşimin bir sonucudur ve uygulanan B_0'dan bağımsızdır. Böylece J her zaman frekans veya enerji birimi (Hz) cinsinden ifade edilir. 60 MHz (0.1 ppm) deki 6.0 Hz'lik eşleşme sabiti J yine 300 MHz (0.02 ppm) de hala 6.0 Hz dir. Bir yarılmanın kimyasal kayma mı yoksa eşleşme mi olduğu, spektrumun iki değişik alanda alınması ile ortaya çıkar. Kimyasal kayma Hz cinsinden alana göre değiştiği halde, eşleşme sabiti değişmeden kalır.

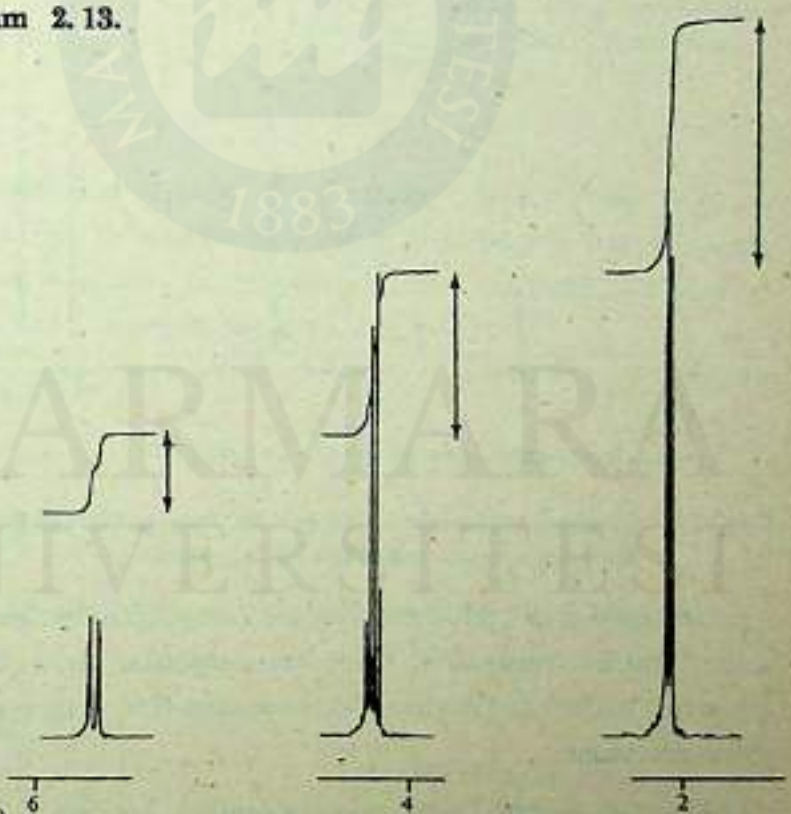
2.5 Kantitatif Çalışmalar

+1/2' den enerji soğrulup -1/2 durumuna geçilirken soğrulan enerji miktarı, sistemdeki spin sayısı (miktarı) ile direkt orantılıdır. Yoğunluktaki bu değişim elektronik integrasyon ile bulunup, bilinmeyen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bir maddenin yapısının aydınlatılmasında kullanılır. Şekil 2-9'da etil krotonat ($CH_3CH = CHCO_2C_2H_5$) molekülünün spektrumunda elektronik integrasyon gösterilmiştir. Dikine çizilmiş bu integral değerlerinden bir cetvel kullanılmak yoluyla göreceli proton sayıları tespit edilir. Burada en küçük ölçek bir protona karşılık geldiği kabul edilerek, diğer integral çizgilerinin boylarının kaç hidrojene karşılık geldiği bulunur. Buna göre 1:2:3 çıkar. (Şekil 2.9 ve Diyagram 2.13). Eğer en küçük olan bulunamıyorsa metil grubu bulunup buna karşılık gelen integral değeri 3 kabul edilir. Bugün birçok alette integral değerleri çizgi yerine doğrudan sayı şeklinde elde edilir. Rutin çalışmalar, rezonansların yanında, proton ve karbon sayı ve cinslerinin tanımlanmasın da integral değerleri de ölçülür.

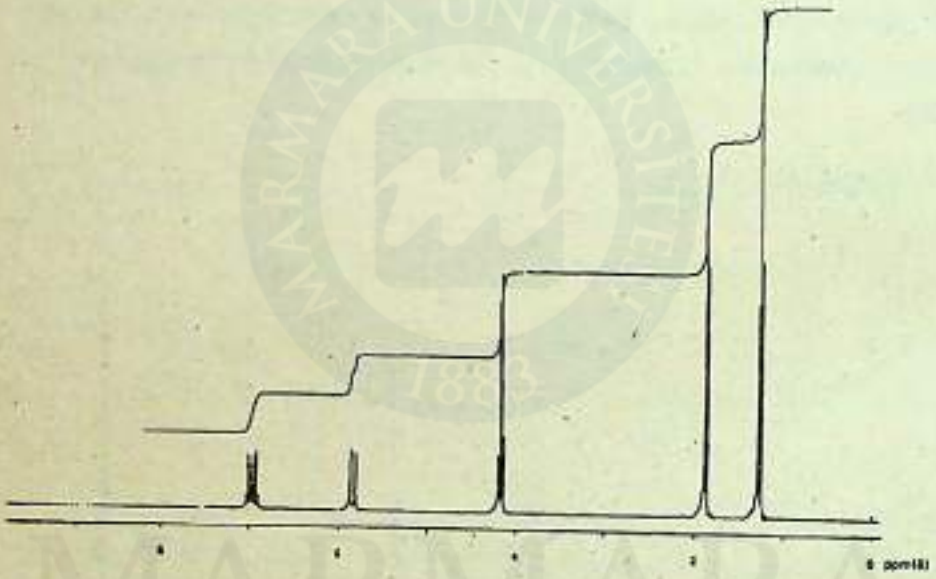
Diyagram 2. 13.



Dik çizgilerin (cm) olarak uzunluğu	1.44	3.00	4.54
Göreceli oran ve proton sayıları	1.00 CH	2.08 CH_2	3.15 CH_3

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şekil 2.9'daki etil krotonatın spektrumundaki her pikin yarılma şeklinden ve integrallerinin incelenmesinden hangi gruba ait oldukları tespit edilir. Örneğin en yüksek alanda, δ 1,3'de çıkan ve integral değeri üç olan pik metil grubuna ait olmalıdır. 4,2 de çıkan ve integral değeri iki olan dörde yarılmış pik ise etil grubuna aittir. Yarılmalardaki J değerinden metil protonlarının etil protonları ile eşleştikleri anlaşılır.



Şekil 2. 9 Çözgensiz etil krotonatın 270 MHz'lik proton spektrumu. Rezonans piklerinin üzerindeki devamlı çizgiler integral değerleridir.

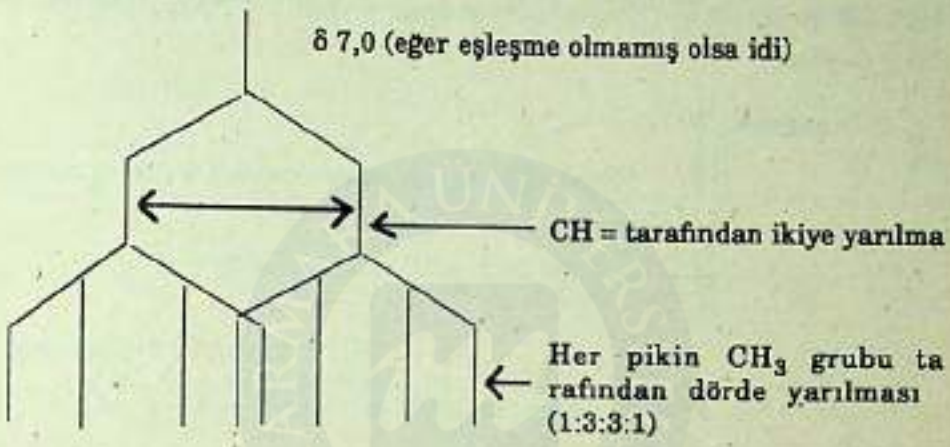
Sonraki çıkan çoklu pik oksijene komşu olan metilen protonlarına aittir. Metilen rezonansı, metil rezonansından daha düşük alanda çıkmıştır, nedeni de CH_2'nin elektron çekici olan oksijen grubuna daha yakın olmasıdır.

Spektrumdaki diğer rezonanslar, birden fazla protonla eşleştiklerinden daha dikkatli incelemeyi gerektirirler. En düşük alanda çıkan (δ 7,0) ve yoğunluğu bir olan pik alken (CH =) protonlarından bi-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

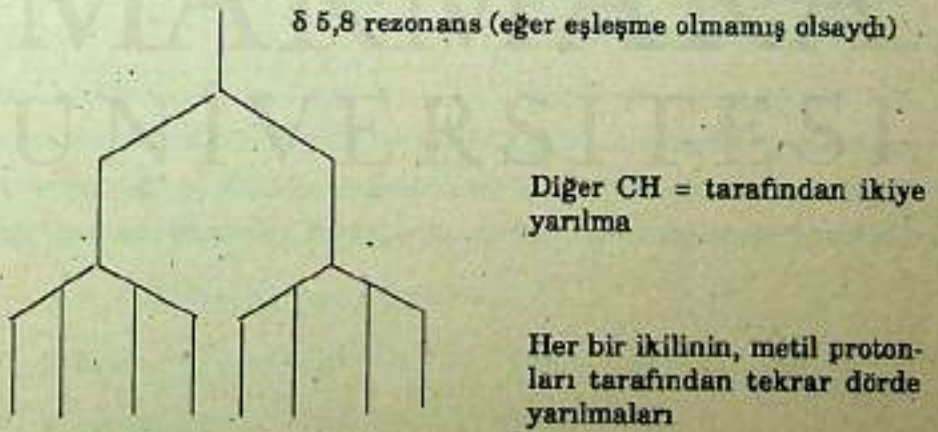
rine aittir. Bu rezonans komşusu tarafından önce ikiye daha sonrada, her ikiye ayrılmış pikler metil grubu tarafından dörde yarılmıştır. Diyagram 2.14' deki gibi bunu dallanmış şekilde analiz etmek gerekir.

Diyagram 2. 14



δ 5,8'de rezonansa geçen ve birim integrale sahip olan pik de aynı şekilde analiz edilir. Yalnız burada ikinci defa dörde yarılma çok zayıf olduğundan, rezonans ikiye yarılmış olarak izlenir. (Diyagram 2.15) Bu eşleşmelerin önemi 4. kısımda tartışılacaktır.

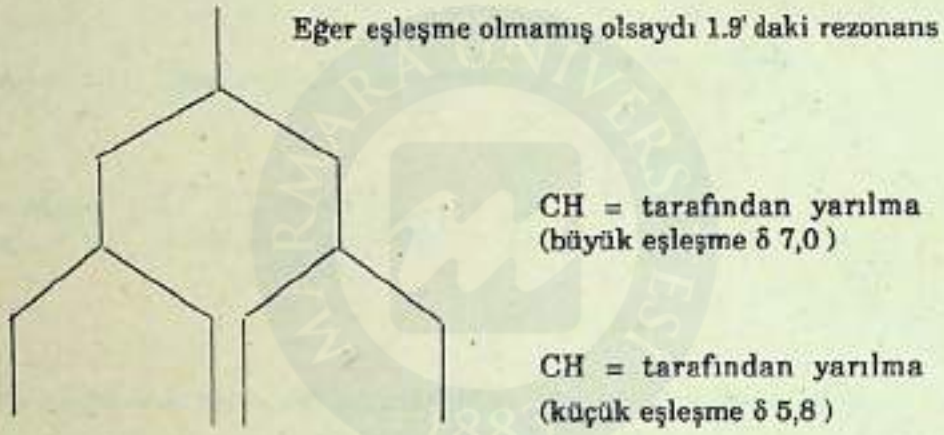
Diyagram 2. 15



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

δ 1,9' daki rezonansın integral değeri üçtür ve çift bağdaki metil grubundan gelmesi gerekir. Alken protanları ile farklı eşleştiklerinden dört pik ortaya çıkar. Diyagram 2.16 bu durumu açıklar. 1:3:3:1 oranındaki çoklu yarılmalara dörtlü denildiği halde yukardaki yarılma tipine ikiye yarılmışın ikiye yarılmışı denir ve integral oranı yaklaşık birbirine eşittir.

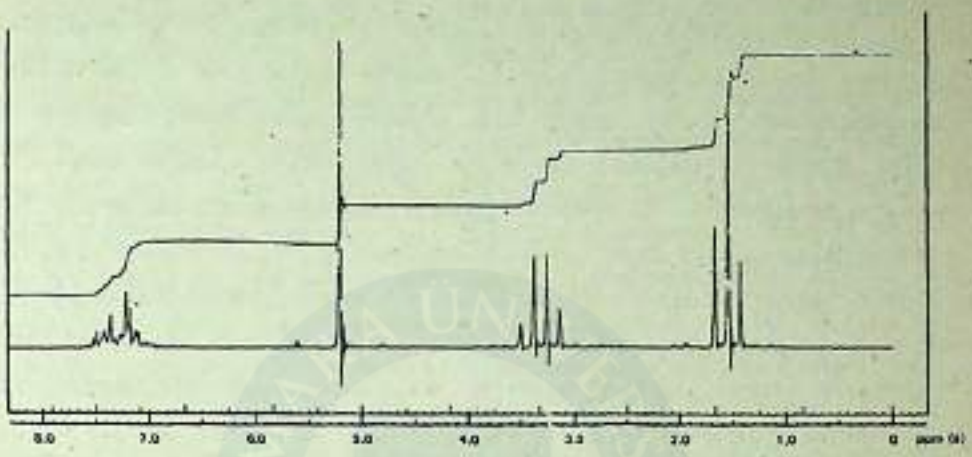
Diyagram 2. 16



Bilinmeyen bir maddenin integraline yapılacak ilk yaklaşım, bir rezonans seçilip, ona belirli bir miktar proton sayısı verilmesidir. İntegral değerleri göreceli değerleri verdiğinden, diğer integral değerleri bu referansa göre değerlendirilir.

Saf maddelerin olduğu gibi, karışımların da NMR analizi yapılabilir. Bu durumda integral değerlerinden karışımda bulunan maddelerin yüzdesini bulmakta yararlanılır. Şekil 2.10 bromobenzen, diklorometan ve iyodoetan karışımının proton spektrumunu vermektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 2.10 Bromobenzen, diklorometan ve iyodoetan karışımının 60 MHz proton spektrumu

Piklerin hangi bileşiğe ait oldukları bölünme şekillerinden veya o bileşiklerin saf NMR spektrumlarından yararlanılarak bulunur. En düşük alanda çıkan çoklu yarılmaya sahip olan bromobenzendir (C_6H_5Br). Tekli olan CH_2Cl_2' ye, dörtlü ve üçlü olanlarda CH_3CH_2I' ya aittir. Bromobenzenin, toluenin tersine çoklu pik vermesi protonlarının birbirinden az farklı olmasına bağlıdır. İntegral oranlarından C_6H_5Br/CH_2Cl_2/CH_3CH_2I karışımının oranları 18:34:48 olarak bulunur. Integrallerdeki hata payı yaklaşık % ±2-3' tür.

2.6 Deneysel Metodlar

Çok değişik NMR aletleri olmasına karşın, bazı kısımlar bütün NMR' ler için ortaktır.

1. B_0 sağlayan laboratuvar magneti
2. B_1 alanını yayan radyofrekans birimi ve NMR sinyalinin alıcısı
3. Örneği magnet içerisine yerleştirebilecek ünite
4. B_0 alanını kararlı yapan elektronik düzenek ve sinyalin optimizasyonunu sağlayan birim.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. 6. 1. Magnet

İlk çıkan NMR magnetleri elektromagnetik tiptedir. Bir nesil kimyacılar bunu kullanmışlarsada, düşük duyarlılık ve kötü kararlılıklarından dolayı bugün fazla kullanılmazlar. Sabit magnetlerin fiyatı düşük ve bakımı kolaysa da, duyarlılıkları oldukça düşüktür. Bugün 60-100 MHz' lik öncelikle proton çalışmaları için kullanılan 1,4-2,3 tesla'da çalışan demir magnetleri rutin çalışmalar için kullanılır. Demir magnetleri at nalı magnetlerine çok benzerler aynı şekilde kutupları oluşturmak için, magnetler eğilerek bir araya karşılıklı olarak getirilmiştir. Örnek, kutup yüzeyleri arasına yerleştirilir. Araştırma ayarındaki çoğu aletlerin süper iletken magnetleri vardır ve 3,5 - 14 tesla da (150-600 MHz proton için) da çalışırlar.

Bu magnetler daha kararlı ve duyarlı magnetik alan sağlarlar. Çok yüksek alanda çalışan magnetler, süper iletken magneti ile daha geniş bir spektral alan yaratarak spektrumdaki çakışmaları azaltırlar. Süper iletken magnetler, ortasına bir delik delinmiş içi dolu bir silindire benzerler ve örnek bu deliğe yerleştirilir.

2. 6. 2. Radyo Frekans Birimi

Magnetten ayrı olarak, diğer birimleri ile beraber radyo frekansı farklı bir konsola yerleştirilmiştir. Devamlı dalga (DD) deneylerinde B_1 alanı bir osilatör veya frekans sentezcisi ile gönderilir ve göreceli olarak zayıftır (10^{-4} gauss). Eğer fourier transform (FT) metodu kullanılacaksa bütün frekansa girecek nükleusları kapsaması için B_1 sinyali çok kuvvetli bir puls üreteci tarafından sağlanır (10-400 gauss). Rf ünitesi ayrıca alıcı ve sinyal yükseltici birimlerle de donatılmıştır. Bunlara ek olarak konsolda sinyali anında görebilmeyi sağlamak için bir osiloskop, kalıcı kayıt için kâğıda kaydedici veya bilgisayarla sinyalleri depolama ve tekrar incelemeyi sağlayan üniteler de bulunur.

3. 6. 3. Örnek Ve Örnek Yerleştirilecek Kısım (Prob)

Ayarlanabilen bir prob yardımı ile örnek magnetik alanın en homojen olan kısmına yerleştirilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Probda mekanik olarak örneğin pozisyonunu ayarlayabilecek bir kısım, B_1 ve B_2 alanlarını örneğe ulaştıracak uçlar ve alan homojenliğini artıracak diğer aletler bulunur. Genellikle B_1 alanı örnek etrafına sarılmış bir donanım şeklindedir. Sıvı örnekler Proton deneylerinde 5 mm dış çapa sahip silindirik tüplere konur. Rf sarımının boyunu geçecek şekilde aşağı yukarı 35 mm yüksekliğine (300-400 μL) örnek çözeltisinden doldurmak yeterlidir. Eğer örnek miktarı bundan az ise, 2 mm'lik çapta mikro tüp kullanılarak da ölçüm yapılabilir. Eğer hassaslık ana problem ise, ve de yeterli miktarda örnek var ise, 25 mm'lik kalın çaplı tüpler de kullanmak mümkündür. Karbon-13'ün düşük hassasiyetinden dolayı 8 veya 10 mm' lik tüpler kullanılır. Duyarlılık, tüp çapının karesi ile doğru orantılı olarak artar. Sıvı örnekler, başka çözücü ile karıştırılmadan da analiz edilebilirler. Bununla beraber, çözünürlük özelliği yanında örneğin magnetik özelliklerinden dolayı normal olarak örnek, bir çözücüde çözülerek NMR spektrumu alınır. Örneğin, CCl_4, $CDCl_3$, D_2O, aseton-d_6 ve metanol-d_4 yaygın çözgenlerdir. Eğer spektrum çok düşük ve çok yüksek sıcaklıklarda alınacaksa çözücü seçerken çözücünün kaynamaması veya donmaması için dikkat edilmelidir.

2. 6. 4. Sinyal Optimizasyonu

Bo sabit alanında, proton frekanslarının toplam alanı sadece 15 ppm' dir. Bu dar alana rağmen rezonansların tam ayrılıp tanımlanmaları için ciddi bir gayret sarfetmek gerekmektedir. *Şim* sarımlarının kullanılması ile Bo gradientinde ayarlamalar yapılır. Örneğin, z-ekseni boyunca alan (elektromagnetin bir kutbundan öbür kutbu boyunca veya süper iletken magnetin tüp ekseni boyunca) doğrultusunda, bir nokta diğer uç nokta ile aynı eksende bulunmayabilirler. Bu gradient, prob içerisine yerleştirilmiş *şim* sarımına akım uygulamak yoluyla doğrultulabilir. *Şim* sarımı kabaca veya bir bilgisayarla, minimum veya maksimum yükseklik elde edilinceye kadar ayarlanır. Aynı sarımlar x ve y doğrultularında veya daha yüksek gradientler için (x^2, xy, vb) de homojenliği artırmak için uygulanabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek tüpü içerisinde homojenliği artırmak için örnek tüpü, 20-50 Hz hızında silindir ekseni boyunca döndürülür. Döndürme tüp içerisinde belirli bir bölgede bulunan bir molekülün dairesel yol üzerinde ortalama manyetik alanı hissedeceğinden piklerin rezolisyonunu (ayrımını) da artırmış olacaktır.

Elektromagnette silindir ekseni y yönünde, süper iletken magnette ise z yönündedir. Döndürme silindir ekseni boyunca gradientleri avaraj-lamaz, elektromagnetlerde y yönünde, süper iletken magnetlerde z yönünde öncelikle gradient ayarlaması yapılmalıdır.

Elektromagnetlerde özellikle alan kayması olur. Hatta bu NMR spekturumu alınma zamanı içerisinde de olabilir. Kaymalar, örnek içerisinde bulunan bir maddenin rezonansına, alanı elektronik olarak kilitlemekle mümkün olur. Çok yaygın çözücü olarak deteryumlu bileşikler $CDCl_3$ veya CD_3COCD_3 kullanıldığından, alan döteryuma kilitlenir. Döteryum kilitlemesi özellikle ^1H ve ^{13}C için çok uygundur. Süper iletken magnetler o kadar çok kararlıdırlar ki çoğu zaman bu alan frekans kilitlemesi gerektirmeyebilir. Bazı aletlerde alan ayrıca başka bir tüp içerisine konan bir standartla proba devamlı yerleştirilmekle yapılır. Bu dış kilitleme, çok özel durumlarda, örneğin sadece ^1H spektrumları çekiminde kullanılır.

Hassaslık, çok az bulunan veya çok az çözünen örneklerin ^1H-spektrumlarının ve ^{13}C ve bütün ^{15}N spektrumlarının doğal bolluğunda çekilmesinde önemli bir problemdir. Hassaslığın artırılması için bazı rutin bilgisayar programları, çoklu tarama veya, sinyal avarajlaması gibi teknikler geliştirilmiştir. Bu işlemlerde bütün bir spektrum sayısallaştırılıp bilgisayarın belleğine yerleştirilir. İkinci defa yine spektrum alınıp yine bilgisayarın belleğine yerleştirilir. Böylelikle sinyaller kuvvetlenir, gürültüler ise azalmaya başlar. Sonuç olarak n tane tarama yapılıp belleğe kaydedilirse, olasılık kuramına göre, sinyalin genliği n ile direkt orantılı olduğu halde gürültüler $\sqrt{n}$ ile orantılıdır. Böylece sinyalin gürültüye oranı (S/N) $n/\sqrt{n}$ veya $\sqrt{n}$ olur. Yani 100 defa tarama yapılıp bilgisayarın belleğine kayıt edilip ortalaması alınırsa, sinyaller yaklaşık

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olarak, gürültüye göre 10 defa artmış olur. Şekil 2.11 etil benzenin etil protonunun sinyalinin, sürekli artan bir tarama ile kayıt edildiğini göstermektedir. ^{1}H ve ^{19}F, ve ^{31}P dışındaki nükleusların çoğu için çoklu tarama yapmak gerekir. Kısım 2-11 deki Fourier transform metodu ile bir kaç yüz tarama, bir kaç dakikada yapılır. Bu kısımda verilen bütün ^{13}C spektrumları çoklu tarama metodu ile çekilmiştir.

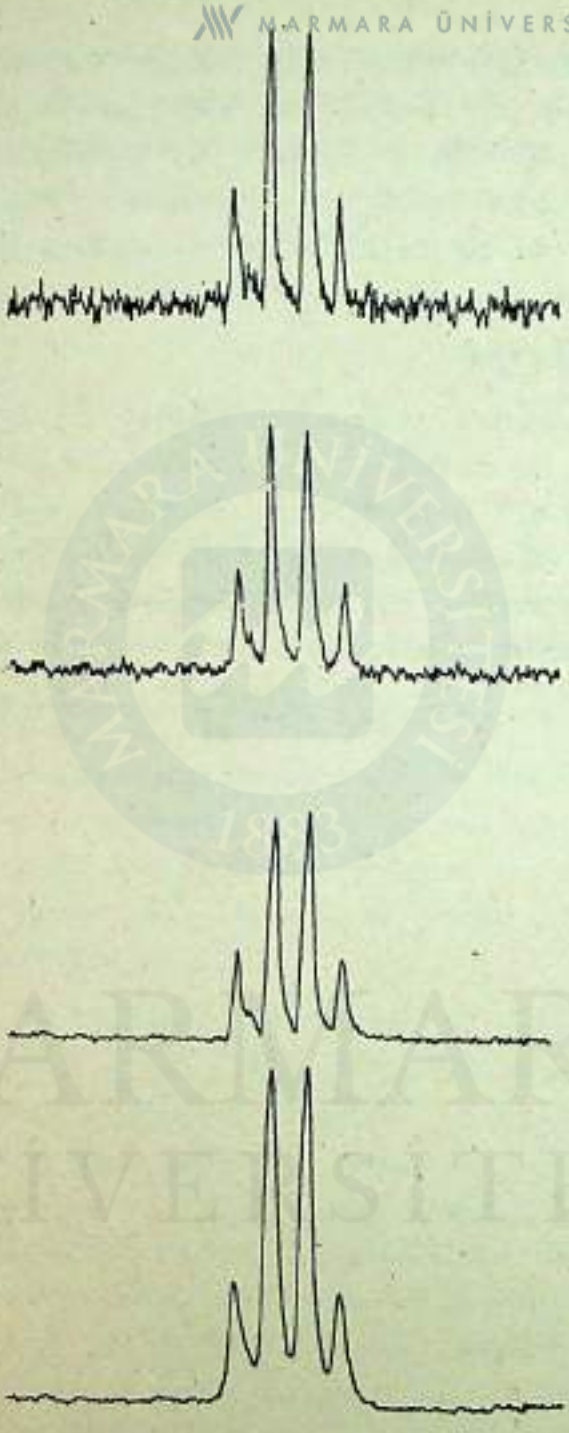
2.6.5. Aksesuarlar

Değişken sıcaklıklarda çalışma, tepkime kinetiğinin incelenmesinde kulanılır (Kısım 2.9). Buna ek olarak çok az çözünen bileşikler yüksek sıcaklıkta, kararsız bileşikler ise düşük sıcaklıkta incelenebilir. Bir çok spektrometrelerin probları bu tip çalışmalar yapılabilecek şekilde tasarlanmıştır. Çoklu rezonans tekniklerinde, örneğin spin eşleşmesinin önlenmesi, birçok faydalı sonuçları ortaya çıkarmıştır.

Spektrometrenin probu o şekilde ayarlanmıştır ki, ek B_2 alanı örneğe direkt uygulanabilsin.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 2. 11 (Yukarıdan aşağıya) 1, 4, 16 ve 128 tarama ile alınan etil benzenin dörtlü etil protonları (CCl_4 'de %1' lik çözeltisi)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2.7. Yaygın Nükleuslar (Çekirdekler)

Kimyasal problemler için hangi çekirdekler faydalıdır? Cevap, kişinin özel alanına bağlıdır. Doğaldır ki bir organik kimyacıyı en çok hidrojen, karbon, azot ve oksijen atomu ilgilendirir. Biyokimyacı ise bu listeye fosforu da ekleyebilir. Anorganik kimyacı ise bütün peryodik tabloyu kullanabilir. Birisine göre demir, diğerine göre civa veya bor önemli olabilir. Bir kaç değişik özellik, verilen bir nükleusun NMR için ne zaman ve ne şekilde kullanılabileceğini gösterir.

Spin. Nükleusun spini, onun protonu ile nötronlarının ne şekilde eşleştiğini gösterir. Daha önce bahsedildiği gibi birçok nükleusların (^{16}O, ^{12}C) spinleri sıfırdır ve NMR spektrumları alınamaz. Bu tip nükleusların hem kütle sayıları (proton + nötron) hem de atom numaraları çifttir. Belkide şanslı bir şekilde yaygın karbon ve oksijen atomlarının NMR aktivitesi yoktur, aksi takdirde karbon-hidrojen eşleşmesinden dolayı proton spektrumu anlaşılmayacak kadar karmaşık olabilirdi. Kuadrıpolar nükleuslardan 1/2 spinine sahip olanlar daha tercih edilen NMR spektrumu verirler. Tek sayılı kütle numarasına sahip olan nükleuslar yarı integral (1/2, 3/2, vb) spinine, çift kütle ve tek proton sayısına sahip olanlarda integral spinine (1,2, .. vb) sahiptirler. Genellikle bu kitapta spini 1/2 olan nükleuslar incelenecektir.

Doğal Bolluk: Doğa bize değişen miktarlarda nükleus vermiştir. ^{19}F ve ^{31}P %100, ^{1}H hemen hemen buna yakın olduğu halde, ^{13}C sadece % 1,1, faydalı azot (^{15}N) ve oksijen (^{17}O) nükleuslarıda % 1'in altındadır. Açıkca gözüküyor ki doğal bolluğu fazla olan atomlarla NMR çalışmaları daha kolaydır. ^{13}C miktarı o kadar azdır ki iki tane karbon-13 atomunu aynı molekülde bulmak çok zordur. (%1,1 x %1,1 veya 0,00012). Böylece iki karbon-13 atomu arasındaki eşleşmeyi izlemek çok zordur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Duyarlılık: Nükleuslar NMR deneylerine karşı değişik duyarlılıklara sahiptir. Diyagram 2-6'da görüldüğü gibi duyarlılık iki spin arasındaki uzaklık ΔE [+1/2 (E_1) ve -1/2 (E_2)] ile ilgilidir. Enerji farkı arttıkca, düşük enerji seviyesindeki atomların sayılarında da artma olacak bu da soğurma sırasında fazla enerji alınmasına neden olacaktır. Proton en duyarlı, karbon-13 ve azot-15 ne yazık ki az duyarlı atomlardır. Yalnız burada doğal bollukla doğal duyarlılık karştırılmamalıdır. Biyokimyacılar için etiketlemekte (labeling) kullanılan tridyum (^3H) yüksek NMR duyalılığına sahiptir. Duyarlılığı az olmasına karşın biokimyacılar döteryumu (^2H) kullanırlar. Anorganikcileri ilgilendiren demir ve potasyumun duyarlılıkları da azdır. Diğer taraftan kobaltın duyarlılığı ise fazladır. NMR deneyi tasarlanmadan duyarlılığının bilinmesinde yarar vardır.

Alınganlık (Receptivity): Bir nükleusun kullanılabilirliği onun doğal bolluğu ve doğal duyarlılığına bağlıdır. Bu iki faktörün çarpılarak birleştirilmesi NMR deneyi için daha sağlıklı bir fikir verir. Çoğu kullanıcılar ^{13}C' ü iyi bildiklerinden, bir nükleusun doğal bolluğu ile doğal duyarlılığını karbon-13 ile karşılaştırırlar. Duyarlılık ise verilen bir nükleusun doğal bolluğu ile doğal duyarlılığının çarpımının karbon-13'ünkine bölümüdür. Örneğin; karbon-13'ün alınganlığı 1,00, ^{15}N alınganlığı ^{13}C' dan 50 defa daha az ve 0,02' dir.

Çizelge 2.3, yaygın nükleusların rezonans frekansını, alınganlığını, doğal duyarlılığını, doğal bolluğunu ve spinlerini vermektedir. Daha geniş listeler verilen kaynaklardan elde edilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 2.3

Nükleus	Spin	Doğal Bolluk (%)	Doğal Duyarlılık (eşit sayıda atomlar) (^{1}H karşı)	Alınganlık (^{13}C karşı)	NMR Frekansı (2,35 tesla)	Referans madde
Proton	1/2	99,985	1,00	5680	100,00	$(CH_3)_4Si$
Döteryum	1	0,015	0,00965	0,0082	15,35	$(CD_3)_4Si$
Boron-11	3/2	80,42	0,0165	754	32,07	$Et_2O.BF_3$
Karbon-13	1/2	1,108	0,0159	1,00	25,15	$(CH_3)_4Si$
Azot-14	1	99,63	0,00101	5,69	7,23	$NH_3(l)$
Azot-15	1/2	0,37	0,00104	0,0219	10,14	$NH_3(l)$
Oksijen-17	5/2	0,037	0,0291	0,0611	13,56	H_2O
Flor-19	1/2	100	0,833	4730	94,09	CCl_3F
Silisyum-29	1/2	4,70	0,00784	2,09	19,87	$CCl_3)_4Si$
Fosfor-31	1/2	100	0,0663	377	40,48	85% H_3PO_4
Kükürt-33	3/2	0,76	0,00226	0,0973	7,68	CS_2
Klor-35	3/2	75,53	0,0047	20,2	9,80	NaCl (aq)
Kobalt-59	7/2	100	0,277	1570	13,73	$K_3Co(CN)_6$
Platin-195	1/2	33,8	0,00994	19,1	21,46	Na_2PtCl_6
Civa-199	1/2	16,84	0,00567	5,42	17,91	$(CH_3)_2Hg$

2.8. Relaksasyon (Enerji verilmesi)

1/2 konumunda bulunan nükleusların sayısı -1/2 konumunda bulunanlardan ne kadar fazladır? Denge halinde iki değişik konumda bulunan nükleusların sayılarının oranı Boltzmann yasasına göre tanımlanır (Denklem 2-5).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{n+}{n-} = \exp(\Delta E/kT) \qquad \textbf{(Denklem 2.5)}$$

n_+ = +1/2 durumundaki nükleuslar

n- = - 1/2 durumundaki nükleuslar

ΔE = iki spin seviyesi arasındaki enerji farkı

k: Boltzmann değişmezi

T: mutlak sıcaklık

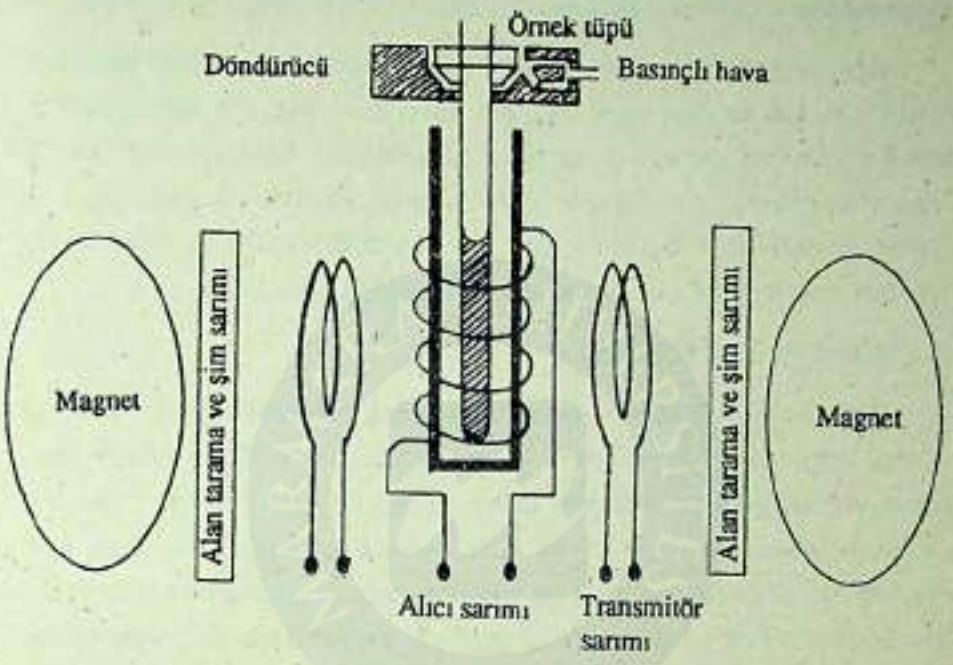
ΔE'nin nükleer magnetik enerji cinsinden değeri yukardaki denklemde yerine konursa Denklem 2-6 çıkar.

$$\frac{n+}{n-} = \exp[\gamma h/\pi B_0 (1 - \sigma)/kT] \qquad \textbf{(Denklem 2.6)}$$

Eğer uygun değerler yerine konursa 60 MHz' de (B_0 = 1,41 tesla) sadece her bir milyon nükleus için +1/2 konumunda bulunan protonların sayısı altı tane - 1/2 konumunda bulunan protonlardan fazladır. Daha büyük alanlarda bu sayı ΔE artacağı için artar.

Eğer B_1 alanı, rezonans frekansında uygulanırsa, nükleer atlama her iki yönde de olur. Yani, + 1/2 spinleri enerji alarak - 1/2 konumuna geçerken, -1/2 spinleri enerji vererek + 1/2 konumuna geçer. + 1/2 konumunda bulunan spinlerin sayısı fazla olacağından net etki enerji soğurması olacaktır. Fakat bir süre sonra dağılım farkı eşit olacağından soğrulma, emisyona (yayılmaya) eşit olacaktır. Bu şartlar altında örnek doymuş olacağından, daha fazla rezonans gözlenmeyecektir. Bununla beraber, eğer uygulanan rezonans enerjisi durdurulursa spinler tekrar denge durumuna erişecektir. Tekrar burada + 1/2 durumunda bulunan nükleuslarda bir fazlalık olacaktır. Bu işleme relaksasyon (dinlenme) denir. Örnekte yerel osilasyon sonucu oluşan alan frekansının rezonans frekansına uymasının sonucunda NMR relaksasyonu meydana gelir. Bu olay direkt olarak B_0 ve B_1' i içeren laboratuvar işlemlerinden kaynaklanmaz. Molekül B_0 alanında çözelti içerisinde hareket ederken, Lenz yasasına göre, hareket halindeki nükleer magnetler B_0'a zıt bir magnetik alan yaratırlar. Eğer bu hareket uygun bir frekansa sahip ise, - 1/2 konumundaki fazla bulunan moleküllerin enerjilerine karşılık gelir. Böylece fazla bulunan spin enerjileri, hareket halinde bulunan komşu nükleuslara aktarılmış olur. Nükleer spinin çevresi genel olarak örgü (lattice) diye tanımlandığından bu çeşit enerji aktarımına da spin-örgü relaksasyonu denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 2. 12 NMR Spektrometresinin Genel Görünüşü

NMR deneyi ile +1/2 konumundan -1/2 konumuna uyarılan bir nükleus, tekrar relaksasyon yolu ile (-1/2 → + 1/2) spin enerjisini örgüye aktararak örnek sıcaklığının çok az artmasına neden olur. Etkili bir relaksasyon için, rezonansa geçen nükleusa çok yakın magnetik nükleusların olması şarttır.

Karbon-13'de, komşu protonlar spin-örgü relaksasyonunu sağlarlar. Karbonun bağlı olduğu diğer dört atom eğer karbon ise, relaksasyon çok yavaş olur, çünkü bu karbonların % 99 karbon-12' dir. Karbon-12' nin çözeltideki hareketi relaksasyona hiçte yardım etmez. Protonlar en yakın komşu protonlara ulaşarak relaksasyon yaparlar. Relaksasyonun kapsamlı analizi atomlar arasındaki mesafeler ve atomların çözelti içerisindeki hareketleri hakkında bilgi verirler. NMR deneyinin devamı için relaksasyon işleminin olması şarttır. Relaksasyon işlemleri, örnek magnetik alana konulduğunda, daha önce her iki enerji

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

seviyelerinde eşit miktarda bulunan nükleusların +1/2 seviyesinde fazlalaşmasından da sorumludur.

Eğer çevrede hiç magnetik spin yoksa, relaksasyon işlemi çok uzun olabilir, bu 100 saniye veya ^{13}C için daha fazla olabilir. Sonuç olarak sinyal alamadan doyma durumuna ulaşabiliriz. Eğer çok yüksek B_1 alanı kullanılırsa, yine tekrar çevrede spin olmasına karşın doyuma erişilir. Bunun için B_1 alanı çok iyi seçilmelidir. Düşük seçilen B_1 değerleri de çok zayıf sinyallerin elde edilmesine neden olur.

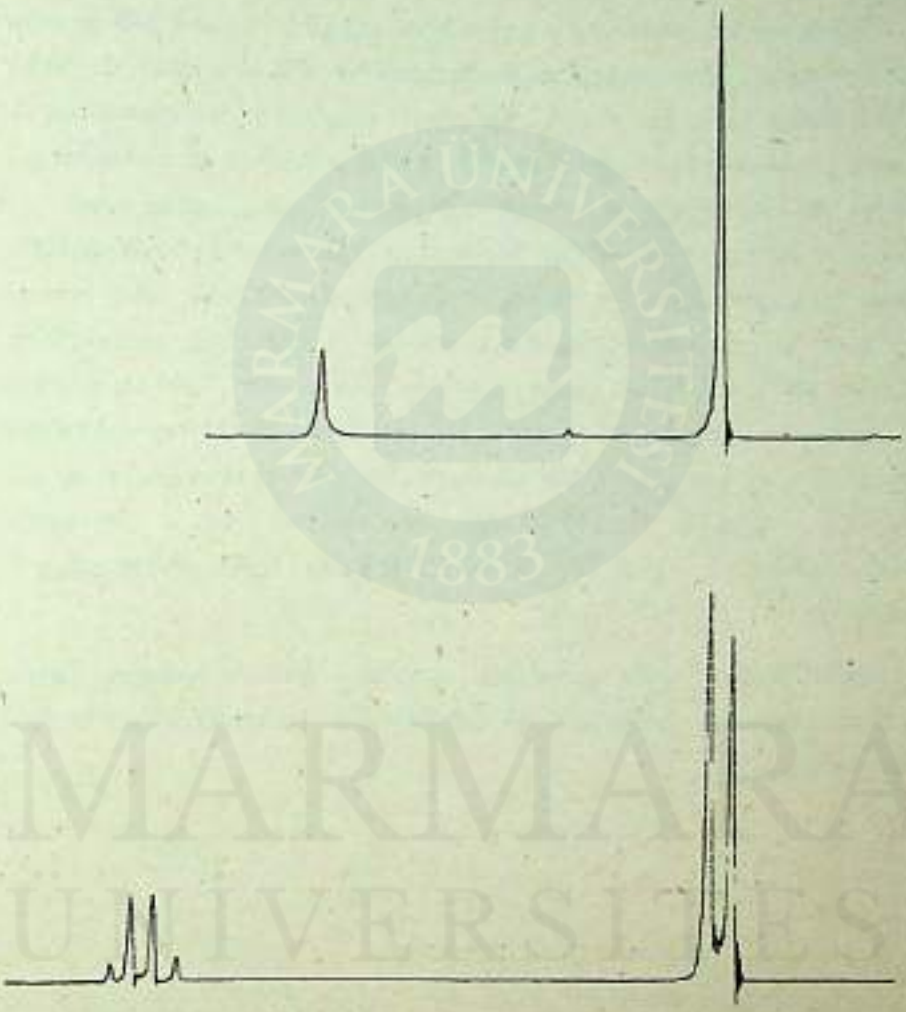
2. 9. Dinamik Etkiler:

Daha önceki açıklanan prensiplere göre, metanol ikiye yarılmış ve integral değeri bir olan birbiri ile eşleşmiş bir CH_3 ve birde -OH protonlarının olması gerekir. Yüksek saflık ve düşük sıcaklıklarda böyle bir spektrum izlenebilir (Şekil 2-13 altta). Çok az miktarda bulunan asit veya baz hidroksil protonunun moleküller arası değişmesine neden olur. Eğer bu hidroksil protonu, herhangi bir mekanizma ile molekülden ayrılırsa, molekülün geri kalan kısmı ile spin durumu hakkında herhangi bir iletişimi olamaz. Eğer bu değişme hızı çok büyük ise, hidroksil protonu molekülde bulunan diğer nükleuslarla herhangi bir eşleşmeye giremiyecektir. Şekil 2.13 (üst kısımda) görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkta sadece iki tekli pik çıkacaktır. Eğer örnekte bulunan asit miktarı yeteri kadar azaltılırsa ve de sıcaklık düşürülürse, proton değişme hızı azaltılmış olacaktır. Belirli bir noktadan sonra, alet artık ortalamayı değilde gerçek eşleşmeyi görmeye başlayacaktır. Eşleşmenin gözlenebilmesi için değişim hızının tersi (1/saniye), eşleşme sabitinin (Hz) mutlak değerinden yaklaşık biraz daha yavaş olması gerekir. Proton değişimi saniyede bir kaç defa da olsa yine eşleşme olayı gözlenebilir.

Normal şartlar altında örnekte çok az miktarda asit veya baz bulunduğundan hidroksil protonunun diğer nükleuslarla eşleşmesi gözlenemez. İntegral değeri yine birdir. Çünkü ortamda bulunan katalizörün miktarı çok azdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

NH_2 gruplarının hidrojenleri de, yine moleküller arası değişim olayından dolayı, diğer nükleuslarla eşleşmezler ve tek pik verirler.



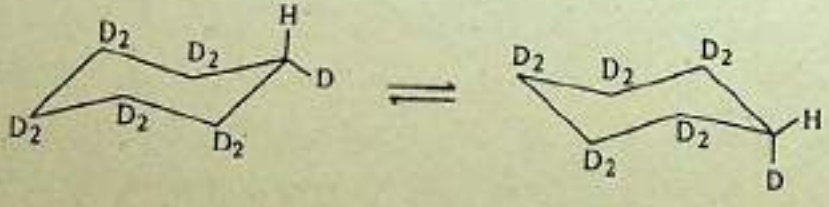
Şekil 2. 13 + 50°C (üste) ve -30°C (altta) CH_3OH molekülünün 60 MHz 'de alınmış proton spektrumu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

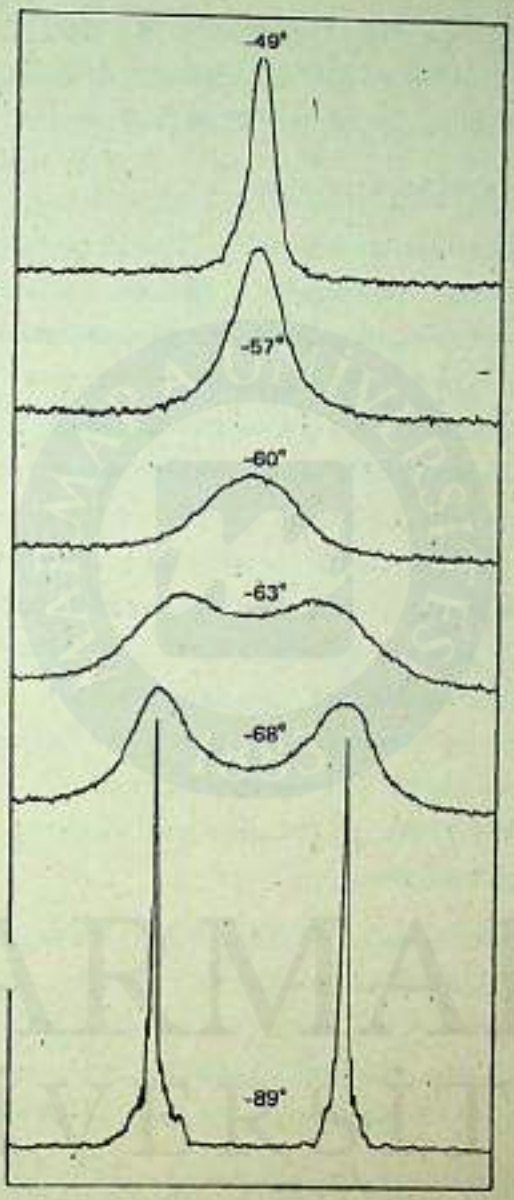
Eşleşme sabitlerinin ortalamasının alınması demek, kimyasal kaymaların da ortalamalarının alınması demektir. Asetik ve benzoik asidin CO_2H grupları sadece her iki molekül için de bir proton rezonansı verirler.

Bu durumda protonlar o kadar hızlı değişirler ki alet sadece ortalamasını görür. Eğer çözgen su ise değişebilir -OH protonları da farklı pik vermezler. Örneğin, asetik asidin sulu çözeltisi üç yerine sadece iki pik verir. Suyun -OH ve asetik asidin -COOH protonları ortalama bir pik verirler. Kuramsal olarak, proton değişme hızı yavaşlatılabilirse, iki -OH için iki ayrı pik gözlenebilir. Molekül içi tepkimeler de NMR spektrumunun görünüşünü etkiler. Örneğin, siklohekzan dikey ve yatay protonlar olmak üzere, değişik iki tip protonları vardır. Oda sıcaklığında dönüşüm çok hızlı olduğundan sadece bir pik izlenir. Eğer bu işlemin hızı (saniye^{-1}), dikey ve yatay protonlar arasındaki (Hz) kimyasal kayma değerleri farkından büyük ise, deneyde iki farklı proton gözlemek imkansızdır. Düşük sıcaklıklarda moleküller arası dönüşüm yavaşlatılabilir. Örneğin, -100 °C'de NMR da iki farklı proton görmek mümkündür.

Şekil 2.14'te spektrumu basitleştirmek için bir hidrojen hariç, diğerleri döteryumla değiştirilerek değişik sıcaklıklarda farklı spektrumlar alınmıştır.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 2. 14. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak siklohekzan-d_{11}'in 60 MHz proton spektrumu.

Döteryum frekansında çift ışınlandırma ile döteryum eşleşmesi önlenmiştir. Eğer NMR deneyinde ya asit katalizlemesi yada moleküller arası veya molekül içi, tersinir bir değişiklik olursa, bu işlemin hızı spektrumun görünüşünü etkiler. NMR, sistem dengede olduğu zaman incelenebilecek bir kaç metottan biridir. Normal olarak kinetik, bir mad-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

denin, diğer bir maddeye dönüşümünü inceler. NMR spektrometresinde ise kinetik etkiler eşleşme sabiti ve kimyasal kayma değerlerinin ortalaması ile incelenir. Bu teknik ile çok değişik hız işlemleri incelenmiştir.

2. 10. Katıların Spektrumları

Buraya kadar verilen bütün örnekler ve gösterilen spektrumlar sıvı örneklere aitti. Doğaldır ki katıların da NMR spektrumları alınabilir. Son yıllara kadar yüksek ayrımlı katı spektrumlarını almak mümkün değildi. Katı bileşiklerin karbon ve protonun spektrumları çok yayvan ve ayrışmamıştır. Bu tip spektrumlardan çok az bilgiler elde edilebilir. Katı maddelerin NMR' lerinin iyi olmamalarının iki temel nedeni vardır. J- eşleşmesine neden olan bağlar yoluyla indirekt spin-spin girişimini daha önce görmüştük. Nükleer magnetler direkt olarak dipolları ile de eşleşebilirler. Bu dipol-dipol eşleşmesi, bağ yoluyla değilde, uzay yoluyla olur. Buna D-eşleşmesi denir ve J eşleşmesinden çok daha büyüktür. Çözeltide moleküller yuvarlanma yoluyla dipollarını devamlı bir şekilde yeniden yönlendirirler. Örneğin iki çubuk magnetinin bütün geometrilerde bulunarak net bir dipol girişiminin olmaması gibi. J-eşleşmesinde böyle bir durum yoktur, çünkü molekülün dönmesi, bağlar yoluyla eşleşmeyi önleyemez.

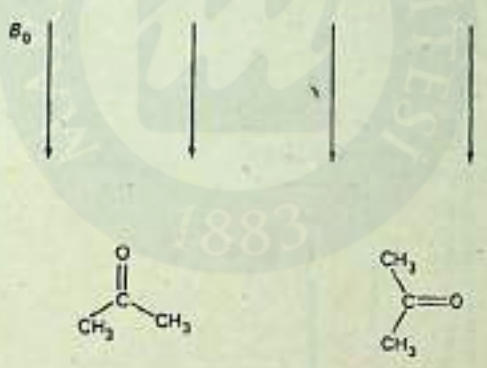
Katı maddelerde ise nükleer dipoller sabit olduklarından, yerlerinden oynayamaz. Burada baskın olanda D-eşleşmesidir. Bunun şiddeti bir kaç yüz veya bir kaç bin hertz derecesinde olabilir. Bu tip yarmalar J-eşleşmesini, hatta kimyasal kaymayı önleyerek, J-eşleşmesini şekilsiz, sadece bir pik şeklinde spektrumlar verirler.

J- eşleşmesinin ortadan kaldırıldığı gibi D-eşleşmeside kuvvetli bir B_2 alanı ile ortadan kaldırılabilir. D-eşleşmesi, J-eşleşmesinden iki, üç defa daha kuvvetli olduğundan, D-eşleşmesinin önlenmesi için uygulanacak güç seviyesininde yüksek olması gerekir. Böyle yüksek B_2 alanları mevcuttur ve çizgi enini daraltmak için kullanılır.

Maalesef, kimyasal perdelemenin anizotropisi denilen diğer bir faktörde, katıların çizgi (pik) kalınlıklarının artmasına neden olur. Çözeltilerde dönmenin bir sonucu olarak, bütün uzayda yönlenen bir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

nükleusun çevresindeki perdelemenin ortalamasında kimyasal kayma izlenir. Aseton içerisindeki karbonil karbonunu düşünelim. Elektronların perdelemesi molekülün uygulanan alana göre bulunduğu konuma bağlıdır. Karbonil grubunun B_0'a paralel yada yatay olmasına göre değişik perdeleme olur (Şekil 2-15). Elektronların dönmesi neticesinde, perdeleme, uygulanan alana zıt bir alanın sonucunda oluşur. Çift ışınlandırma kimyasal perdelemenin anizotropisini sıfırlayamaz. Çünkü etki tamamen geometriktir. Bu problem örneği hızlı bir döndürme ile çözülür.

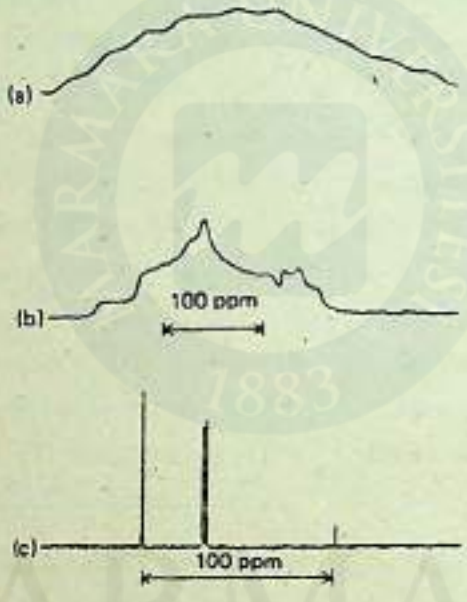


Şekil 2. 15 Asetonun karbonil korbonunun perdelenmesi molekülün Bo alanına göre aldığı konuma bağlıdır.

Perdeleme anizotropileri bir kaç yüzle, bir kaç bin hertzdir. Dolayısıyla bütün yönlenmeleri ortalamak için dönme hızının buna göre ayarlanması gerekir Tipik değerler 2-4 k Hz' dir. En iyi neticenin elde edilebilmesi için dönmenin magnetik alana göre özel bir açıda yapılması gerekir. (En iyi açı B_0 ekseni ile örnek ekseni arasında 54°44' olandır.) Bundan dolayı bu metoda sihirli açıda döndürme tekniği denilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Dipolar eşleşmeleri kuvvetli ışınlama ile ortadan kaldırılarak, kimyasal perdeleme anizotropi ise sihirli açı ile döndürülüp giderilerek katıların da, sıvılar gibi spektrumları alınır. Şekil 2-16 polikristalin β-kinolmetanol klatratının karbon-13 spektrumunu göstermektedir. Burada (a) yayvan, katılar için normal olan spektrumu göstermektedir. (b) de dipolar eşleşme kuvvetli radyasyonla önlenerek, spektruma biraz şekil getirilmiştir, (c) de ise sihirli açı ile döndürme ve de eşleşme önlenmiş yüksek ayrımlı spektrum gözükmektedir.



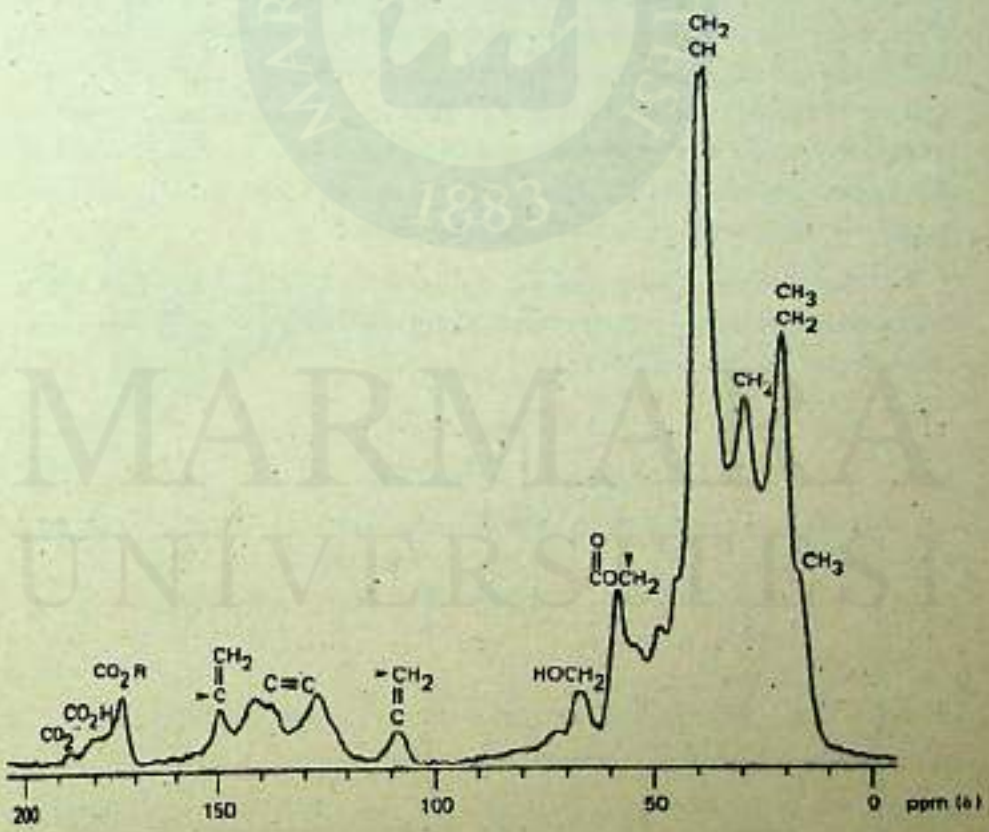
Şekil 2. 16 Polikristal β-kinolmetanol klatratının karbon-13 spektrumu. (a) eşleşmiş (b) eşleşmemiş (c) eşleşmemiş ve sihirli açı ile döndürme

Katıların spektrumlarında releksasyon zamanı, nükleusun moleküler hareketi kısıtlı olduğundan oldukça uzundur. Karbon-13 için releksasyon oldukça önemlidir. Bunun için ikinci bir puls uygulanmadan önce molekülün denge durumuna gelmesi gerekir. Bu da oldukça uzun bir zaman alır. Tipik zaman bir kaç dakika olabilir. Protonun doğal duyarlılığının yüksek olmasının burada bir üstünlüğü vardır; şöyleki D ve J-eşleşmelerini ortadan kaldırmak için uygulanan ışınlama sırasında protonun tercih edilen genliğinin karbon atomlarına aktarılmasıdır. Bu işlem bütün katı karbon-13 spektrumları için standarttır ve buna çapraz polarlaşma denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yüksek ayırım, sihirli açı döndürme duyarlılığı ve çapraz polarlaşma deneyleri (MAS-CP) NMR alanına yeni bir çığır açmıştır.

Böylelikle çözülmeyen organik ve anorganik materyallerin NMR'lerini almak mümkün hale gelmiştir. Sentetik polimer ve kömür örnekleri bunlara örnek olabilir. Tahta, hümik asitler, biyomembranlar katı NMR' nin genel konuları arasına girmiştir. Amber organik kökenli böyle bir jeomateryaldir. Amber, hem polimer, kristal şekli olmayan ve de hemen hemen hiç bir çözücüde çözünmeyen bir maddedir. Yapısı tamamen bilinmemektedir. Şekil 2-17 amberin yüksek ayırımlı MAS-CP spektrumunu göstermektedir. (MAS-CP: Magic Amgle Spinning-Cross-Polarization).



Şekil 2.17 (MAS-CP) yöntemi ile amberin karbon-13 spektrumu.

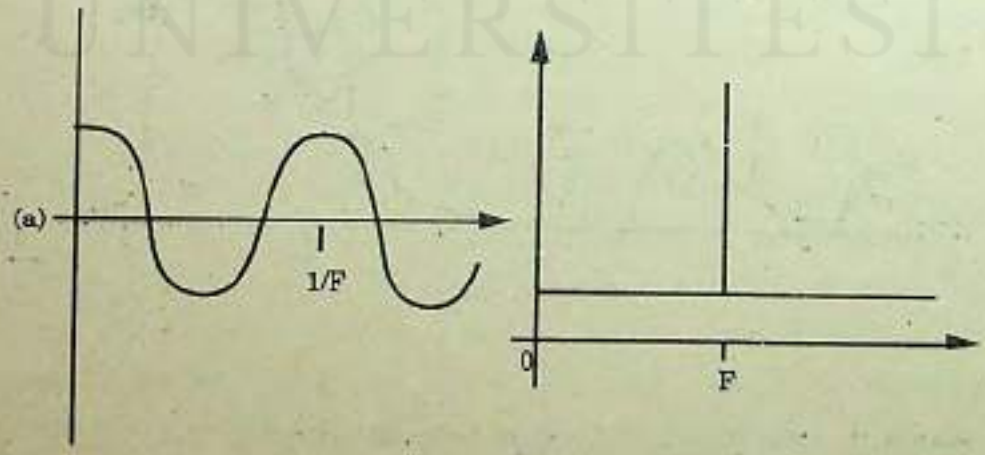
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. 11 Fourier Transform Spektrumu (FT)

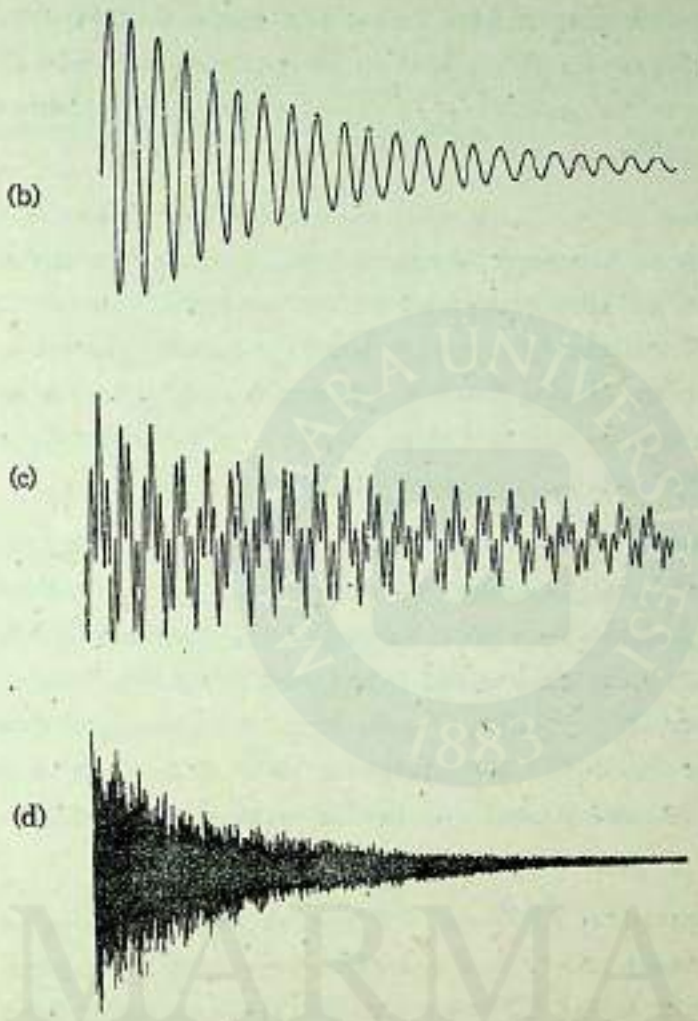
Şekil 2.2' de verilen spektrumun kayıt edilmesi yaklaşık 5 dakika sürmektedir. Zamanın önemli bir kısmı boş alanı ve bu alandaki gürültüleri kayıt etmek için harcanmıştır. 1970 yıllarında bu çaresizliği ortadan kaldıracak bir metot geliştirilmiştir. Devamlı bir alanı ve frekansı bütün spektrum boyunca taramak yerine bütün rezonans bölgelerini uyaran kuvvetli bir enerji (Puls) ile spektrum aralığı ışınlandırılır. Puls, taşıyıcı denilen ve rezonans bant frekansından biraz farklı olan frekansa merkezlendirilerek uygulanır. Puls nükleer magnetleri normal şekilde yönlendirir ve magnetizasyon, puls kesildiği zaman, zamana göre azalır ve ilk haline döner. Taşıyıcı ve rezonans frekansları aynı olmadıklarından, aseton için Şekil 2-18'de gösterilen, girişim çizgileri şeklinde magnetizasyon zamanın bir fonksiyonu olarak grafiklendirilir. Buna magnetizasyonun serbest indüksiyon bozulması (FID: Free Induction Decay) denir ve aslında bu NMR spektrumunu içerir. Fakat eksenlerde frekans değerleri yerine zaman değerleri vardır. İki maksimum arasındaki fark $1/(\nu_0-\nu_c)$ dir. Burada ν_c kuvvetli puls taşıyıcı rezonansı ve ν_0 da asetonun rezonans frekansıdır. Sinyal üstel bir şekilde kaybolur. Azalma hızı çizgi kalınlığı ile ilgilidir. Dolayısı ile FID hem çizgi kalınlığı, hem de frekans bilgilerini içerir.

Fourier transformu denilen matematiksel bir işlemle zaman ekseninde bulunan bu sinyaller, spektroskopistin alışık olduğu frekans eksenine dönüştürülür (Şekil 2.18).

$$f(\omega) = \int_{-}^{\infty} f(t)\, e^{i\omega t}\, dt$$



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 2. 18 (a) Zaman ekseninin Fourier transform formülünün uygulanması ile frekans eksenine çevrilmesi. (b) asetonun (c) metilasetatın ^{1}H-spektrumlarının FID'leri. (d) 3-hidroksi-bütirik asidin ^{13}C-spektrumunun FID'si

Eğer frekans eksenli spektrumda birden fazla pik varsa, o zaman FID' deki zaman ekseni de çok karmaşık olacaktır. Metil asetatın ^{1}H-spektrumundaki iki pik için (Şekil 2.18c) FID'sinde iki frekans gözükmektedir. Bunun Fourier transformu Şekil 2.2 deki iki piklik spektrumu vermektedir. Şekil 2.18 d' de görülen ve 3-hidroksibutirik aside ait olan ^{13}C spektrumunun çok karmaşık olmasına karşın bunun

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Fourier transformu çok düzgün (Şekil 2.8), alışılmış frekans spektrumunu vermektedir. Kimyacılar FID şeklinden birşey anlamaz, direkt FT sepktrumuna geçerler. Bu çevrilme işi de modern aletlerde birkaç saniye içerisinde gerçekleştirilir.

Fourier Transform (FT) metodu, normal kesiksiz dalga (KD) işlemlerine göre daha karmaşık olmasına karşın, neden kimyacılar bunu tercih ederler? KD işleminde spektrum boyunca gereksiz alanlarda tarandığı halde, FT metodunda taşıyıcı frekansla girişimde bulunan sadece rezonans noktaları ölçülür. Böylece spektrum hem daha hızlı hemde daha hassas bir şekilde ölçülür. Çok az miktarda (miligramdan daha az olabilir) maddelerle çok hassas ölçümler yapılabilir.

Diğer taraftan 50 mg veya daha fazla örnek varsa KD spektrumu proton için uygun olabilir. Çok az bulunan veya çok az çözünen örnekler için FT metodunu kullanmak gerekir. Karbon-13 (doğal bolluğu % 1,1) için ise FT metodunu kullanmak zorunluluğu vardır. İkinci önemli avantajı ise hızlı veri alınabilir ve alınan bu verilerin tekrarlanıp, üst üste depolanır olmasıdır. Şekil 2-17 deki spektrum 55000 defa tekrar tarama ile alınmıştır. Bu şekilde zayıf sinyaller kuvvetlendirilir, gürültüler ise sadeleştirilir.

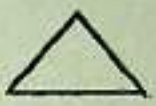
Zaman eksenindeki FID'lerin FT yapılıp frekans eksenine çevrilmesi ile elde edilen spektrum aynı madde için alınmış KD spektrumu ile aynıdır. Kural olarak FT metodu proton nükleusu hariç, diğer nükleuslar için mükemmel bir şekilde kullanılabilir.

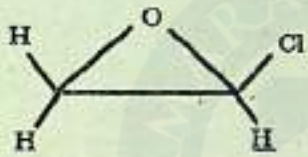
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

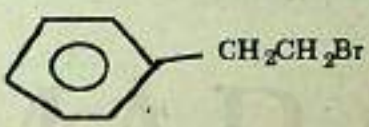
PROBLEMLER

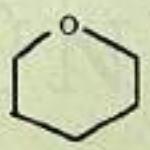
2. 1. Altı çizilmiş protonların yarılma çoklukları nedir? a'da komşu nükleusların bütün spin konumlarını listeleyerek ce-vabınızı irdeleyiniz.

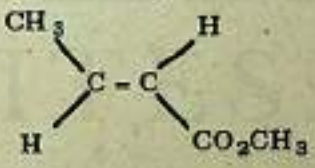
a. $ClCH_2\underline{CH}ClCH_2Cl$ b. $BrCH(CH_3)_2$ c. 

d. 

2. 2. Aşağıdaki bileşikler için eşleşmeli karbon ve proton rezonanslarının birinci dereceden yarılmalarını tahmin ediniz. Korbonlar için sadece bağlı oldukları protonlarla eşleştiklerini düşününüz. Proton spektrumları için sadece komşu (vicinal) protonları ile eşleşmelerini dikkate alınız.

a. $CH_3CH_2CH_2O\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ b. 

c. 

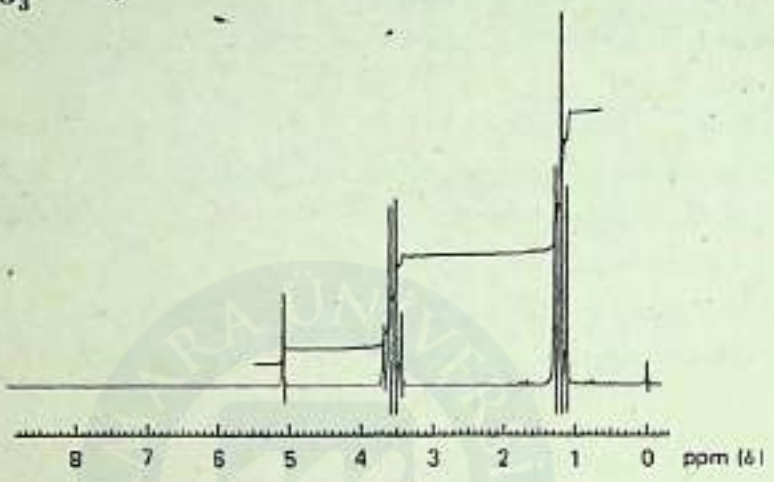
d. $N(CH_2CH_3)_3$ e. 

2. 3 (i) Elementel formülden doymamışlık sayısını hesap ediniz. (ii) 90 MHz proton spektrumundan integralin göreceli büyüklüğünü hesap ediniz. Mutlak sayıları bulmak için bilinen bir grubun integral büyüklüğünü seçerek diğerlerini buna göre değerlendiriniz. Örneğin metoksi (3) veya metin (1) gibi. (iii). Her bileşiğin yapısını bulunuz. Birinci problem size örnek olarak çözülmüştür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK

$C_7H_{16}O_3$



Cevaplar

(i) D = 8 -1/2 (16) = D

(ii) İntegraller

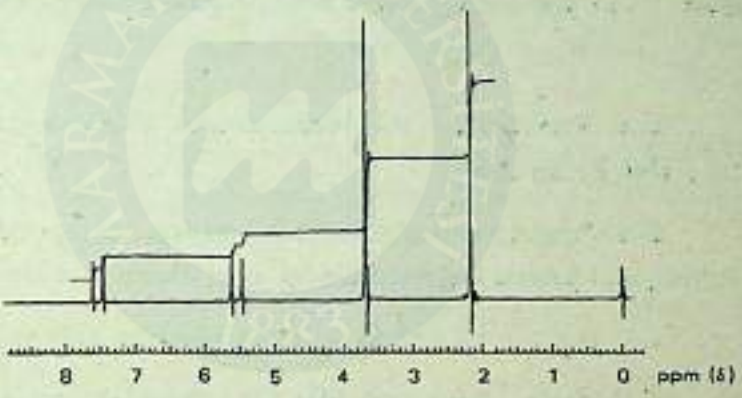
Rezonans	Yükseklik (cm)	Göreceli Alan (Tam sayılar)
δ 5,1	0,20	1,00 (1)
δ 3,6	1,18	5,90 (6)
δ 1,2	1,76	8,80 (9)

(iii) Yorumlama: δ 0,0 daki tek pik referans TMS' ye aittir. Bilinmeyen bileşiğin çift bağı yok ve halka şeklinde değil. Üçlü ve dörtlü yarılma etil grubundan gelmektedir. Alanların oranı 1,76/1,18 = 1,49 veya 3/2 ve belirlenen grup ile uyumlu. CH_2 ve CH_3 sırası ile alanları 6 ve 9 defa δ 5,1' deki rezonanstan daha büyük olduğundan üç tane birbirine eşit etil grubu olmalıdır. $(CH_2CH_3)_3$ üç tane oksijen atomu bulun-

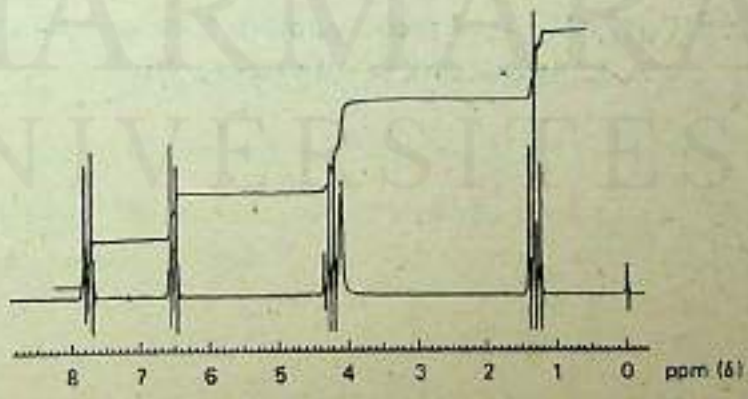
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

duğundan, büyük bir olasılıkla bunlar üç etoksi şeklinde olmalıdır. Elementel analizden geriye bir proton ve bir karbon kalmaktadır. Böylece üç metoksi grubu ve hidrojen aynı karbona bağlı olmalıdır $HC(OCH_2CH_3)_3$.

a. $C_5H_8O_2$



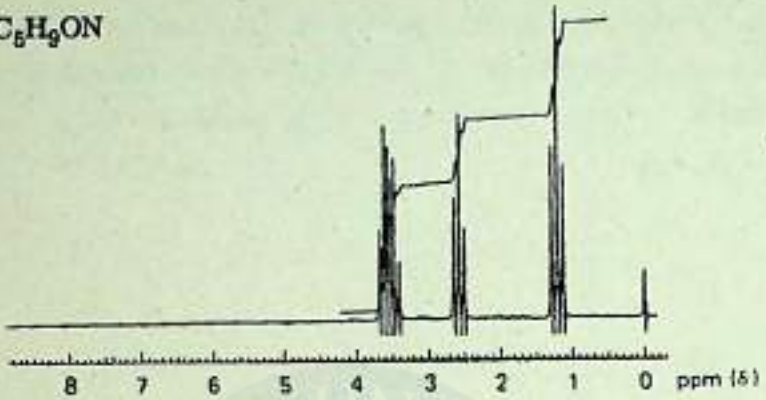
b. $C_9H_{11}O_2N$



İpucu: En düşük alandaki rezonanslar (δ 6,5–8,0) p-disubstitüye fenil halkasından gelmektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c) C_5H_9ON



İpucu: δ 3.5' daki rezonans, üçlü ve dörtlü yarılmaların kısmi çakışması ile oluşmuştur.

2. 4. Problem 2-3' teki rezonansların TMS'den olan uzaklıklarını Hz olarak hesap ediniz.

2. 5. Aşağıda elementel analiz, yarılma şekilleri, proton değerleri ve kimyasal kayma değerleri verilen bileşiklerin yapılarını bulunuz.

a) $C_4H_8O_2$: 1,2 δ (üçlü, 3H), 2,3 δ (dörtlü, 2H), ve 3,6 δ (tekli, 3H)

b) $C_5H_{10}O_2$: 1,2 δ (ikili, 6H), 2,0 δ (tekli, 3H) ve 5,0 δ (yedili, 1H)

c) $C_{10}H_{12}O$: 1,0 δ (üçlü, 3H), 2,3 δ (dörtlü, 2H), 3,6 δ (tekli, 2H), ve 7,2 δ (tekli, 5H)

d) $C_6H_{13}NO_2$: (ester grubu içermez) : 1,3 δ (üçlü, 3H), 2,4 δ (tekli, 6H), 3,2 δ (tekli, 2H), ve 4,2 δ (dörtlü, 2H)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

2. 1. J.A. Pople, W.G. Schneider, ve H.J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New York, 1959.

2. 2. J.D. Roberts, "Nuclear Magnetic Resonance, McGraw - Hill, New York, 1959.

2. 3. J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press, Oxford, 1965.

2. 4. F.A. Bovey, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Acedemic Press, New York, 1969

2. 5. L.M. Jackson, S. Sternhell, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, 1969.

2. 6. W.W. Paudler, "Nuclear Magnetic Resonance, 2 nd. ed., Allyn and Bacon, Boston, 1974.

2. 7. T.L. James, "Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry", Acedemic Press, New York, 1975

2. 8. D. Shaw, "Fourier Transform N.M.R. Spectroscopy, 2 nd. ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.

2. 9. H. Günter, "NMR spectroscopy", Wiley, Chichester, 1980.

2. 10. R. Benn; H. Günter, Angw. Chem. Int. Ed. Engl., 22,350 (1983).

2. 11. C.A. Fyfe, " Solid State NMR for Chemists", C.F.C. Press, Guelph, Ontario, 1983.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM 3

KİMYASAL KAYMA

3.1. Proton Kaymasını Etkileyen Faktörler

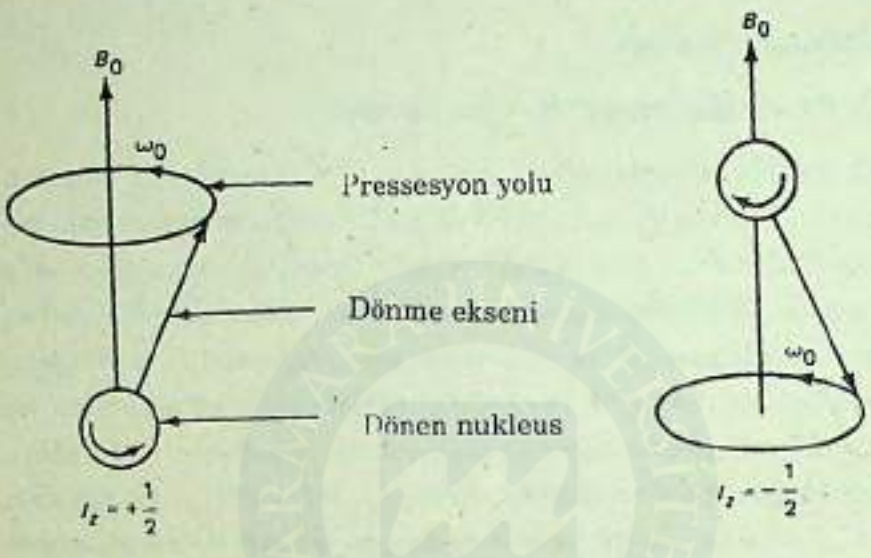
1/2 Spinli nükleusların ya uygulanan alan yönünde, ya da alana zıt yönde yönlendiklerini daha önceki konularda öğrendik. Bununla beraber uygulanan alan, tam olarak bütün nükleusları uygulanan alan doğrultusunda yönlendiremez, ve bazı nükleuslar alan yönünde, bazıları da alana zıt yönde preses (topaç hareketi) ederler (Şekil 3.1). Yani uygulanan B_0 yönünde, magnetik vektörün çizdiği dairenin yönü. Presesyon W_0 açısal frekansında oluşur ve radyan/saniye cinsinden ifade edilir. Standart ifadede bu da rezonans frekansı $W_0 = 2\Pi\nu_0$, ile ilgilidir. Presesyonal hareket bazan Larmor presesyonal hareketi veya Larmor frekansı, W_0, şeklinde de ifade edilir.

İzole edilmiş bir atomu çevreleyen elektronlar da yüke sahiptir ve B_0 alanında preses ederler. Lenz yasasına göre elektronlardan gelen manyetik alan B_0 alanına zıttır. Bu zıt magnetik alan, nükleusta fark edilir, bu da kimyasal kaymaya ve perdelemeye neden olur. Herhangi bir magnetik alan, örneğin elektron bulutu, B_0 alanına zıt bir alan yaratıyorsa buna diamagnetik etki denir. Diamagnetik perdeleme σ^d ile ifade edilir. Etkinin maksimum olması için elektron bulutunun küreselliğinde olduğu gibi, presesyon kısıtlanmamalıdır.

Bu şart bazı serbest atomlarda ve tetrahedral simetriye sahip olan bazı moleküllerde, örneğin $^+NH_4$ ve CH_4 'te bulunur. Hidrojen atomunun sadece s elektronları ve bunların oldukça küresel bir dağılımı olduğundan proton kimyasal kayması diamagnetik perdelemenin etkisi altındadır. Diamagnetik perdeleme etkisini dengelemek ve, nükleusu rezonansa getirmek için Bo alanı yükseltilmelidir. Buda sabit frekansta, normal spektrumda sağa doğru kayarak yüksek alanda sinyal alınmasına neden olacaktır. Sabit B_0 alanında rezonans şartını yakalamak için, rezonans frekansının azaltılması gerekir. Çünkü nükleusta,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

perdeleyen elektronlar, uygulanan alanın daha az hissedilmesine neden olacaktır (Denklem 2.2).

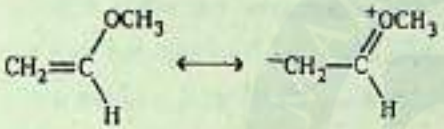


Şekil 3.1 1/2 spinli dönen (preses eden) nükleuslar
a) uygulanan Bo alanı ile aynı yönde
b) alana zıt

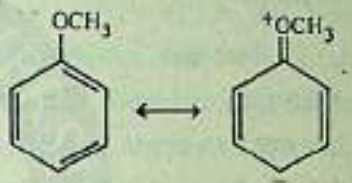
Diamagnetik perdeleme, nükleus çevresindeki elektron bulutlarının yoğunlukları ile ilgilidir. Elektronegatif gruplar, yani elektron bulutlarını kendilerine çekenler, o proton için σ^d değerini düşürürler ve rezonans pozisyonlarını düşük alana doğru (yüksek frekans) kaydırırlar. Böylece fiziksel organik kavramda, protonun kimyasal kaymasında, elektron çekenlerin ve elektron verenlerin katkısı önemlidir. Örneğin, metan molekülündeki protonlardan biri klor ile yerdeğiştirilirse (kloroform) rezonans pozisyonu 0,2' den 2,7' ye yani 2,5 ppm' lik bir kaymaya neden olur. Eğer diğer protonları da değiştirmeye devam edersek kimyasal kaymada artacaktır (δ 5,3 CH_2Cl_2 için, ve δ 7,3 $CHCl_3$ için). Diğer elektron çekiciler nitro, siyano, karbonil, flor, alkoksi, hidroksi veya amino gibi gruplar elektronegativite kuvvetlerine bağlı olarak kimyasal kaymaya neden olurlar. Diğer taraftan elektropozitif grup veya atomlar, örneğin, organosilikon veya organomagnezyum, diamagnetik perdele-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

meyi artırarak, yüksek alan kaymasına neden olurlar. Kısım 3.3' te özel grupların, kimyasal kayma ile yapıları arasında ki ilgiler tartışılacaktır. Aromatik ve alken bileşiklerinde görüldüğü gibi, indüktif ve rezonans etkileri elektron yoğunluklarını etkiler. Vinil eterde **3-1** veya anisolun para pozizyonundaki CH_2 gruplarına, **3-2**, rezonans yolu ile metoksi grubu tarafından elektron aktarıldığından, bu pozisyonlardaki protonlar, benzen ve eter gruplarından daha yüksek alanlarda rezonansa geçerler.

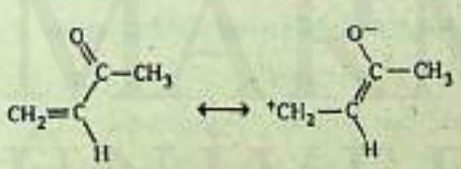


3-1

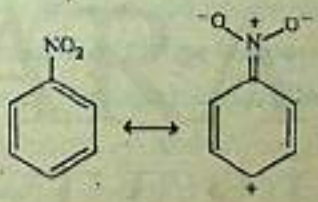


3-2

Aynı mantık ile metil vinil keton **3-3'** deki **3-4'** deki nitrobenzenin para pozisyonundaki CH_2 protonlarının rezonansla elektron bulutları çekildiklerinden daha düşük alanda izlenirler.



3-3



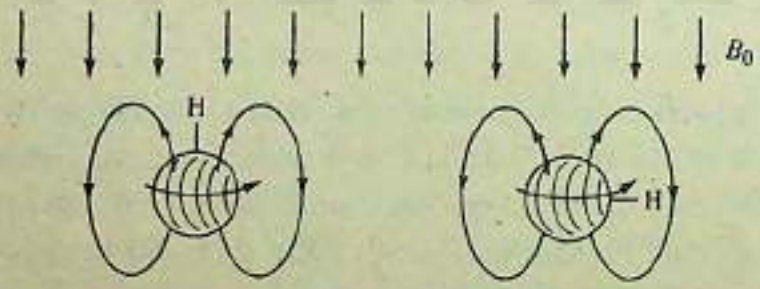
3-4

Hibritleşme de protonlar etrafındaki elektron bulutlarını etkiler. S karakteri % 25' ten (sp^3), % 33 (sp^2) ve % 50 (sp)'ye doğru artarsa, bağ yapan elektronlar karbona doğru yaklaşarak proton çevresindeki perdelemeyi azaltırlar. Bu nedenden dolayı alken protonları 4 ppm, alkan protonlarından daha düşük alana kayarlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Buraya kadar, rezonansa geçen protonların bağlı olduğu atomun hibridizasyonu, rezonansı ve endüksiyon durumundan doğan etkileri tartışılmıştır. Elektron vermekle veya çekmekle protonların çevresindeki elektron bulutlarının etkilenmesi sonucu bu değişiklikler ortaya çıkar. İkinci önemli faktör ise, substitüe grupların magnetik özelliklerinden gelir. Aşağıda açıklandığı gibi küresel veya izotopik grupların kimyasal kaydırmaya etkisi olmadığı halde, elektron yoğunluğu etkisi olmaksızın bile, silindirik ve elipsoidik gruplar kendi başlarına kimyasal kaymaları etkilerler.

İzotopik grupların neden kimyasal kaymaya, bir etkisinin olmadığını anlamak için, örneğin metil gibi küresel dağılıma sahip olan bir grubun protona bağlı olduğunu düşünelim. Metil grubundaki elektronlar presesyonla B_0' ya zıt bir alan yaratırlar. Bu alan kuvvet çizgileri şeklinde gösterilebilir. Eğer rezonansa giren protonun bağı küresel gruba Bo yönünde paralel (3-5' teki gibi) ise, protonda, yaratılmış alanın kuvvet çizgileri, uygulanan alana zıt olacaktır. Sabit frekansta protonun yüksek frekansla rezonansa geçebilmesi için B_0 alanı yükseltilmelidir. Eğer bağ protondan gruba dik ise, (3-6'daki gibi) o zaman etkilenmiş (induced) alan B_0' ı artırmış olacaktır. 3-6' da yaratılmış alan çizgi kuvvetleri paralel olduğundan, protonlar daha az perdelenmiş olacak ve daha düşük alanda rezonansa geçeceklerdir. Sonuç olarak bu grup izotopik ve bütün yönlerdeki bulunma olasılığı da aynı olduğundan net etki sıfır olacaktır.



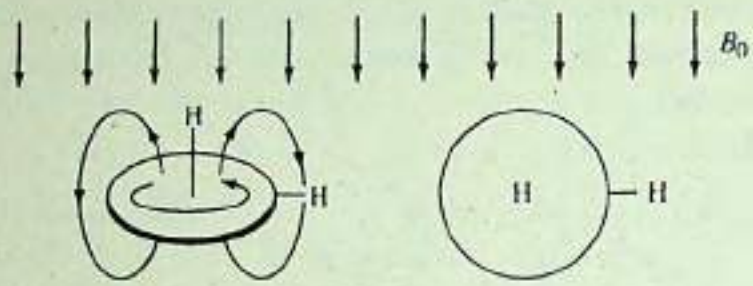
3-5 3-6

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Elektron çekme ve elektron verme etkilerinin dışında, küresel simetriye sahip olan gruplar, çözelti içerisinde molekülün serbestçe dönmesi ile bütün yönlerde bulunabildiklerinden, diğer bir deyişle perdelemesi veya perde aralaması olasılığı aynı olduğundan, etkiler birbirlerini yokedeceklerdir.

Elipsoid şeklindeki elektron bulutları ya oblate (tabak gibi) veya prolate (çubuk gibi) olarak sınıflandırılabilir. Bu gruplar anizotropiktir, yani değişik yönde değişik değerlere sahiptirler. Aromatik halkalar elipsoid oblatlara, tek ve üçlü bağlarda prolate elipsoidlere iyi birer örnektirler. Eğer bir proton, benzen halkası gibi oblate elipsoid bir gruba bağlı ise, aynı şekilde iki farklı düzenleme olurdu. Eğer yayvan yüz uygulanan alana dik ise 3-7, proton alanın daha kuvvetlendirilmiş bölgesinde olacağından daha düşük alanda rezonansa geçecektir. Elipsoidin üzerinde bulunan proton ise daha yüksek alanda rezonansa geçecektir. Aromatik elektronlar kolayca halka etrafında dolaştıklarından, özellikle yaratılan alan büyüktür. Eğer halkanın düzlemi döndürülerek alana paralel hale getirilirse, bu yaratılan alanın proton üzerine etkisi ya çok azdır veya hiç yoktur. Elektron akımı benzen yüzünün bir tarafından öbür tarafına kolayca geçemezler. 3-7' Deki yönlenme en büyük alan yaratan veya daha büyük diamagnetik duyarlılığa sahip olan şekildir. Çünkü benzenin her iki yüzeyinde de elektronlar dolaşarak en büyük magnetik alanı yaratırlar. Eğer bir grup B_0' a göre değişik konumlarda yönlendiğinde değişik alan yaratıyorsa bu gruba diamagnetik anizotropi denir. Oblate elipsoid şeklindeki bir grubun ucundaki proton aralanır, halkanın üzerindeki protonlar perdelenir. Bu aşırı iki konumun dışındaki diğer durumdaki bütün düzenlenmeler birbirlerini yok ederler. Sonuç olarak benzenin protonları diamagnetik anizotropiden dolayı daha düşük alanda rezonansa geçerler. Molekülün çözeltide dönmesi bu etkileri sıfırlamaz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

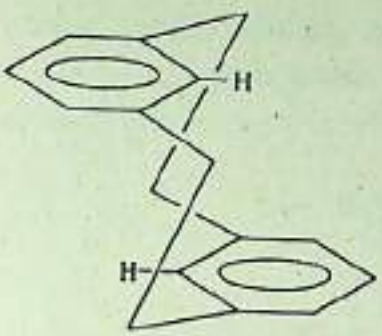


3-7 3-8

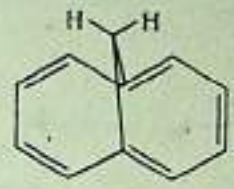
Diamagnetik anizotropiyi incelemek için bir çok aromatik moleküller hazırlanmıştır. Hernekadar benzen protonları düşük alana kaymışlarsa da **2-2** metasiklofanın **3-9** gösterilen protonları yukarı alana doğru kaymıştır. Bu protonlar komşu benzen halkasının üzerine geldikleri için manyetik perdelenmeye uğramışlardır. Aromatik 10 Π elektron sistemi halka akımına sahiptir metano [10] anülenin **3-10** Π bulutları üzerine gelen metilen protonları, perdelenerek sinyalin TMS'den bile daha sağda (δ - 0.5) çıkmasına neden olmuştur. Perdelenme etkisi sık sık aromatiklik için bir kriter olarak siklik Π sisteminde kullanılmıştır.

Aynı şekilde prolate elipsoid (**3-11** ve **3-12**) iki şekilde düzenlendiği düşünülebilir. Bu durumda hangi konumun daha fazla endüksiyon akımına sahip olduğu pek açık değildir. Uzun eksen alana paralel (**3-11**) olduğunda, eğer diamagnetik duyarlılık büyük ise uçta bulunan protonlar perdelenmiş, yanda bulunan protonlar ise aralanmış olacaktır. Uzun eksen alana dik olduğunda (**3-12**) eğer duyarlılık büyük ise, yukarıdakinin tersi doğru olacaktır. Prolate elipsoid kimyasal bağ modeli için iyi bir modeldir ve göreceğimiz gibi bağın doğasına bağlı olmak koşulu ile **3-11**' in mi yoksa **3-12**' nin mi baskın olacağı bulunacaktır.

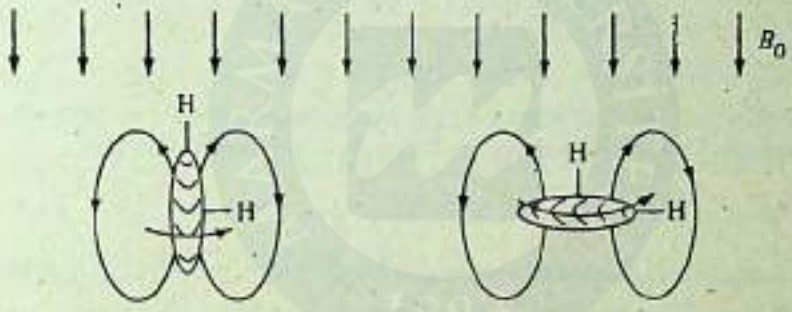
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



3-9



3-10



3-11 3-12

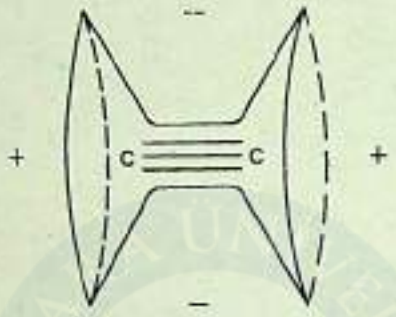
Asetilenin (etin) Π elektronları karbon-karbon üçlü bağında silindiriksel olarak düzenlenmiştir ve özellikle **3-11** konumunda ise (uzun eksen magnetik alana dik) elektronun dönmesi manyetik alanı etkiler. Elektronların silindir etrafında serbestçe döndüğü düşünülür. Dolayısı ile, asetilen rezonansı (δ 2-7) etan (δ 0.8) ve etilen (δ 5.3)' in arasına düşer.

Hibridizasyon kendi başına düşünüldüğünde, asetilenin en düşük rezonansta çıkması beklenir. Model **3-11**' de gösterildiği gibi protonlar üçlü bağların sonunda ve aralanmış durumdadırlar. Naftalin üzerindeki bir proton ve üçlü bağ arasındaki düzlemsel ilişkisi buna bir örnektir.

Üçlü bağlar protonu ya aralar veya perdeler, uzayda herhangi bir noktada etkin'n sıfır olması gerekir. Bu nokta, koni boyunca bağ ekse-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

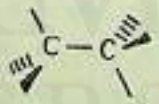
ninden 55° 44' yukarıda olduğunda oluşur (Şekil 3-2). Buna benzer bir sıfır noktasının benzen halkası içinde var olması gerekir.



Şekil 3-2 Perdelenmiş (+) ve aralanmış (-) alanları gösteren üçlü bir bağın diamagnetik anizotropisi. Tek bağ için işaretler yerdeğiştirilerek aynı model verilebilir.

Tek bağdaki elektronların dönümü üçlü bağa göre daha az etkilidir ve 3-12 konumunda oluşur. Böylece yan taraftaki protonlar uçtaki protonlara göre daha fazla perdelenmişlerdir.

perdelenmiş

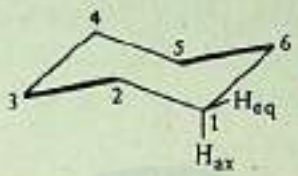
aralanmış  aralanmış

perdelenmiş

Eğer siklohekzandaki halka dönüşümü dondurulursa dikey ve yatay konumundaki protonlar bunlara örnek olabilirler. Şekilde gösterilen bu iki proton, 1,2 ve 1,6 pozisyonlarına eşit olarak pozisyonlan-

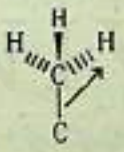
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

dıklarından aralarında hiç bir fark gözlenemez. 2,3 ve 5,6 bağlarındaki (koyu çizgiler) dikey protonlar perdeleme bölgesinde, yatay protonlar da aralama bölgesinde bulunurlar.

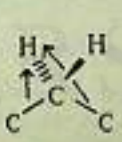


3-13

Bundan dolayı H_{ax} protonu Heq protonundan 0,5 ppm kadar daha büyük alanda rezonansa geçer. Metin protonları metilen ile, metilen protonları metil ile, karşılaştırıldığında yani CH_3X, CH_3CH_2X ile $(CH_3)_2CHX$ veya genel olarak metil, metilen ve metin gruplarındaki ortak X, ek C-C bağının anizotropisinden dolayı düşük alan etkisi vermektedir. Siklo propan halkası da beklenmeyen perdeleme etkisini C-C bağının anizotropisine borçludur.



metil bir bağ ile perdelenmiş



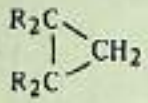
metilen iki bağ ile perdelenmiş



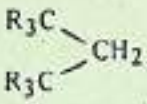
metilen üç bağ ile perdelenmiş

Grupsuz siklopropandaki metilen direkt olarak C-C bağına karşı olarak bulunmaktadır 3-14 ve normal metilen protonuna göre perdelenmiştir 3.15. Çift bağların anizotropisini incelemek daha zordur

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

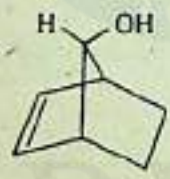


3-14

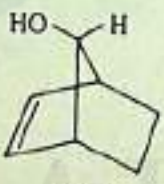


3-15

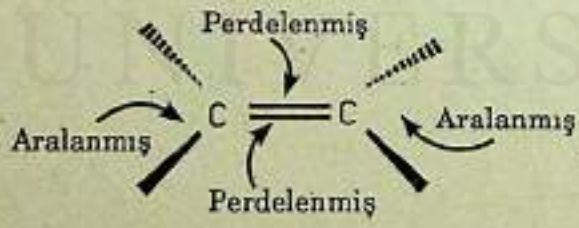
çünkü bunların üç tane eşit olmayan ekseni vardır. Genel olarak çift bağların üzerindeki protonlar perdelenmiştir. Çift bağ üzerindeki CHOH protonu perdelenerek yüksek alanda **3-16** çıktığı halde **3-17** deki proton bu durumdan etkilenmez. Karbon-oksijen çift bağı uç bölgesindeki aldehidik proton şiddetle aralanmıştır, böylece bu proton çok düşük alanda gözükür (δ 9,7).

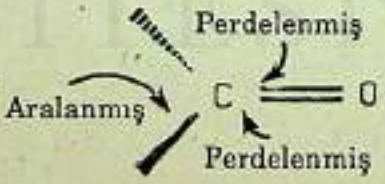


3-16



3-17







MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hidrojen bağı yapan protonlar çok kuvvetli düşük alan kayması gösterirler. Serbest etanolün hidroksil protonları δ 0,7 de, hidrojen bağı yapan sıvı etanolde ise δ 5,3' te rezonansa geçerler.

Bunun bir açıklaması, hidrojen bağı, bağ yapan eşleşmemiş elektronların prolate elipsoid tipi, **3-12** gibi olmasıdır. Proton bu elipsoidin ucuna yerleşerek, aralanmıştır. Genel olarak karboksilik asit protonları dimerlerde hidrojen bağından dolayı çok düşük alanlarda rezonansa geçerler.

Çoğu kimyasal kayma etkileri yukarda tanımlanan bu iki genel etki ile açıklanırlar: (1) Endüksiyon ile elektron verme veya çekme, rezonans veya hibritleşme rezonansa giren protonun elektron yoğunluğunu değiştirir. Yüksek elektron yoğunluğu yukarı alana, düşük elektron yoğunluğuda düşük alana doğru kaydırır. (2) Diamagnetik anizotropi küresel olmayan grupların yakınındaki hidrojenleri etkiler ve bunlar aromatiklerde, asetilenlerde, aldehitlerde, siklopropanlarda, hidrojen bağı yapanlarda, bazı çift bağlı bileşiklerde ve siklohekzanlarda proton kaymasına neden olurlar. Alkanlarda ise dallanma aynı şekilde etkiler. Bütün bu etkiler Kısım 3.3'te detaylı olarak incelenecektir.

3. 2 Protonun Dışındaki Diğer Nükleusları Etkileyen Faktörler.

Diamagnetik perdeleme (σ^d), elektron bulutları küresel simetriye sahip olduklarında maksimumdur. Eğer bulut küresel değil ise, magnetik alandaki elektronik dağılım, perdelemeyi artırıcı ikinci bir etki oluşturur. Bu katkıya paramagnetik terim (σ^p) denir ve σ^d yönüne zıt yöndedir. Uyarılmış durumlardan da elektronik asimetri ortaya çıkabilir. Sigma (σ) elektronları veya bağ yapmayan elekton çiftleri, uyarılma ile temel moleküler seviyeden uyarılmış moleküler yörüngelere; örneğin antibağ sigma veya Π yörüngelerine geçip, elektronik akımı artırarak, uygulanan magnetik alanı artırırlar. Bu tip maddelere diamagnetikten ziyade, paramagnetik moleküller denir. Protonun dışında örneğin ^{13}C, ^{15}N ve ^{17}O gibi nükleusların p elektronlarının varlığı uyarılmış durumlara elverişli olduğundan, büyük paramagnetik kaymalara neden olurlar. Bu anlamdaki paramagnetiklik tek elektronun varlığından dolayı ortaya çıkan paramagnetizma ile karıştırılmamalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Paramagnetik terim çok büyük olabilir. Protonlar için σ^d bir kaç ppm'i kapsadığı halde σ^p birkaç yüz ve hatta protonun dışındaki nükleuslar içinde bir kaç bin ppm olabilir.

σ^p'nin protonun dışındaki nükleusların perdelemesinden çok baskın olacağından, onların kimyasal kayma alanı son derece büyük olacaktır.

σ^p'nin baskın olduğu kimyasal kayma analizlerinde etkenler proton için, geçerli olanlardan farklıdır. σ^p'ye katkıda bulunan faktörler Denklem 3-1' de toparlanmıştır. Bu ifade üç etkeni içerir:

$$\sigma^p \alpha \frac{1}{\Delta E} < r^{-3} > Qij \qquad \textbf{Denklem 3-1}$$

Ortalama uyarma enerjisi ΔE, radial terimi $< r^{-3} >$ ve p bağının moleküler bağı Qij. Molekül yapısı üzerinde bu üç teriminde açıklanması yapılacaktır. Paramagnetik perdeleme uyarılmış elektronik seviyelerin varlığına bağlı olduğundan, ne kadar düşük seviyede uyarılmış seviye varsa o kadar fazla perdeleme olacaktır. **Denklem 3-1** deki ΔE, temel ve uyarılmış seviye arasındaki enerji farkına eşittir. Buna ortalama uyarma enerjisi denir, çünkü mümkün olan bütün uyarılmış seviyelerin ortalamasıdır. **Denklem 3-1**' den görüldüğü gibi σ^p ΔE ile ters orantılıdır, yani iki enerji seviyesi arasındaki fark artınca paramagnetik terim küçülecektir. Alkanlar gibi doymuş moleküllerin, düşük seviyeli uyarılmış elektronik seviyeleri olmadığından, alkan karbon rezonansları çok yüksek alanda (küçük σ^p) çıkarlar. Paramagnetik perdelemenin düşük alana, diamagnetik perdelemenin ise, yüksek alana kaymaya neden olacağını unutmayalım. Aynı şekilde ^{15}N ve ^{17}O'nin düşük uyarılmış seviyeleri bulunmadığından, alifatik aminlerdeki azot, alifatik eterlerdeki oksijen rezonansları yüksek alanda çıkarlar.

Karbonil karbonları C=O bunların tersine, oksijenin bağ yapmayan elektron çiftlerinin, karşı bağ Π^* yörüngesine yükün hareketine bağlanmış yüksek σ^p'sinden dolayı ^{13}C rezonansları TMS'e göre 200 ppm daha düşük alanda rezonansa girerler. Aynı şekilde nitroso grubunda, N = O, bulunan ^{15}N ise amonyak (NH_3) rezonansına göre 900

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ppm daha düşük alanda çıkarlar. Π elektronlarının karşı bağ Π* seviyelerine geçişleri ile oluşan paramagnetiklik çok yöresel olduğu için değerleri fazla önemli değildir. Paramagnetik kaymanın tam anlaşılması için moleküler orbital yapının tam anlaşılması gerekir. Karmaşık kuramlara girmeden genel davranışlardan bu terimler açıklanacaktır.

Denklem 3-1' deki ikinci terim ise nükleus ile bağ yapan elektronlar (2p elektronları en önemli olanlarıdır) arasındaki uzaklığın r küpünün tersinin ortalamasıdır. Burada ortalama almak gerekir, zira elektronik yerler tam olarak belirlenemez. σP Uzaklığın tersinin küpü ile orantılı olduğundan, uzaklık arttıkça paramagnetik perdeleme daha az önemli hale gelir. Peryodik tabloda verilen bir sırada soldan sağa doğru gidildikçe elektronlar nükleusa yaklaşır. Örneğin oksijenin, karbondan daha yakın 2p elektronları vardır. Aynı olay oksijenin, karbondan daha elektronegatif olmasına da neden olur. Sonuç olarak ^{17}O kaymaları ^{13}C kaymalarından üç kat daha fazladır. Çünkü **Denklem 3-1** deki radyal terim yaklaşık olarak oksijende, karbona göre üç kat fazladır. Böylece alifatik eterlerdeki ^{17}O kaymalarının, bunlara karşılık alkanlardaki ^{13}C kaymalarına karşı grafiğe geçirilirse eğim üç çıkar.

Oksijenin ve karbonun kaymalarındaki doğrusallık, aynı yapısal faktörlere göre duyarlı olduğunu gösterir. Oksijenin 2p elektronları daha yakın olduğundan, eğim göstermiştir ki oksijen buna daha duyarlıdır.

Denklem 3-1' deki radyal terim elektronegatifliğe bağlı olduğu kadar diamagnetikliğe de bağlıdır. Elektronlar karbon atomuna verildiğinde, karbonlar etrafındaki elektronlar, elektrostatik itmeyi azaltmak için, ileri doğru hareket ederek r' yi artırır ve σP' yi azaltırlar. Sonuç yukarı alan kaymasıdır. Aynı şekilde elektron çekilmesinde, elektronları nükleusa daha yaklaştıracağı için σP'yi artırarak, düşük alan etkisi gösterir. Böylece karbon üzerine yerleştirilen bir seri elektron çeken gruplar sırası ile düşük alan kayması yaparlar. Örneğin CH_3Cl (25 ppm TMS'den daha düşük), CH_2Cl_2 (δ 54), $CHCl_3$ (δ 78) ve CCl_4 (δ 97) olduğu gibi. Durum kalitatif olarak protonlarınkine benzer, fakat kayma σP

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

den kaynaklanır ve rakamlar biraz daha büyüktür. Genel olarak, karbona bağlı olan grubun elektronegatifliğinden yararlanılabilir. Denklem 3-1' deki üçüncü faktör ise yük yoğunluğu ve bağ sayısıdır. Fakat bu çok katlı bağlanmanın bir ölçüsü olarak düşünülmelidir. Bağ sayısı arttıkça σP'ye katkı da artacaktır ve kimyasal kayma düşük alanda olacaktır. Bu terim radyal teriminden tamamen bağımsız değildir. Çünkü çok katlı bağlanma ve uzaklık birbiri ile ilgilidir. Bununla beraber Q terimi, etan (δ 6) etilen (δ 123) ve allenin merkez sp-hibritli karbonları için ampirik yaklaşımlar sağlar. Arenler (benzen δ 129) alkenlere benzerler. Alkinlerin moleküler orbital yorumlanmaları daha da karmaşıktır ve kimyasal kaymaları orta noktadadır (asetilen δ 70). Bununla beraber bunların açıklamaları yine Q terimi ile yapılır.

Birçok elementlerin kimyasal kaymaları bu üç faktörün analizi ile açıklanabilir. Yani uyarılmış seviyelerin varlığı, elektron bulutlarının uzaklığı ve çoklu bağlar. Bu kurallara uymayan bazı durumlar da olabilir. Örneğin ağır atomlar, Br ve I gibi. Klor serisi elektronegativite kavramı ile çok iyi bir şekilde açıklandığı halde, brom serisi CH_3Br (δ 10), CH_2Br_2 (δ 22), $CHBr_3$ (δ 12) ve CBr_4 (δ –29) bu kurala uymaz. Iyot serisi ise monotonik olarak iyot sayısının artması ile yüksek alan kayması gösterir ve elektronegativite yolu ile açıklanamaz. Ağır atom etkisi spin-orbit eşleşmesi ile açıklanabilir. Yörüngelerdeki simetrik olmayan ve hareket halinde bulunan elektronların akımı, nükleer spinleri perdelemesi (yukarı alan) bu olaya neden olur. Ağır atom etkisi, proton dışındaki diğer bütün ağır nükleuslar için de beklenebilir.

3.3. Kimyasal Kayma ve Yapı (Proton)

NMR spektrumundan yapının belirlenmesi, fonksiyonel grup ile kimyasal kayma arasındaki ilginin bilinmesini gerektirir. Birçok durumlarda organik yapıların belirlenmesinde karbon ve proton spektrumlarının çekilmesi gerekir. Bu kısımda protonun, bundan sonraki kısımda da karbonun fonkiyonel gruplarının kalitatif analizleri için tartışmalar yapılacaktır. Kısım 3-5' te kantitatif ilgiler örneklenecektir. Şekil 3-3 yaygın proton grupları için rezonans alanlarını vermektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

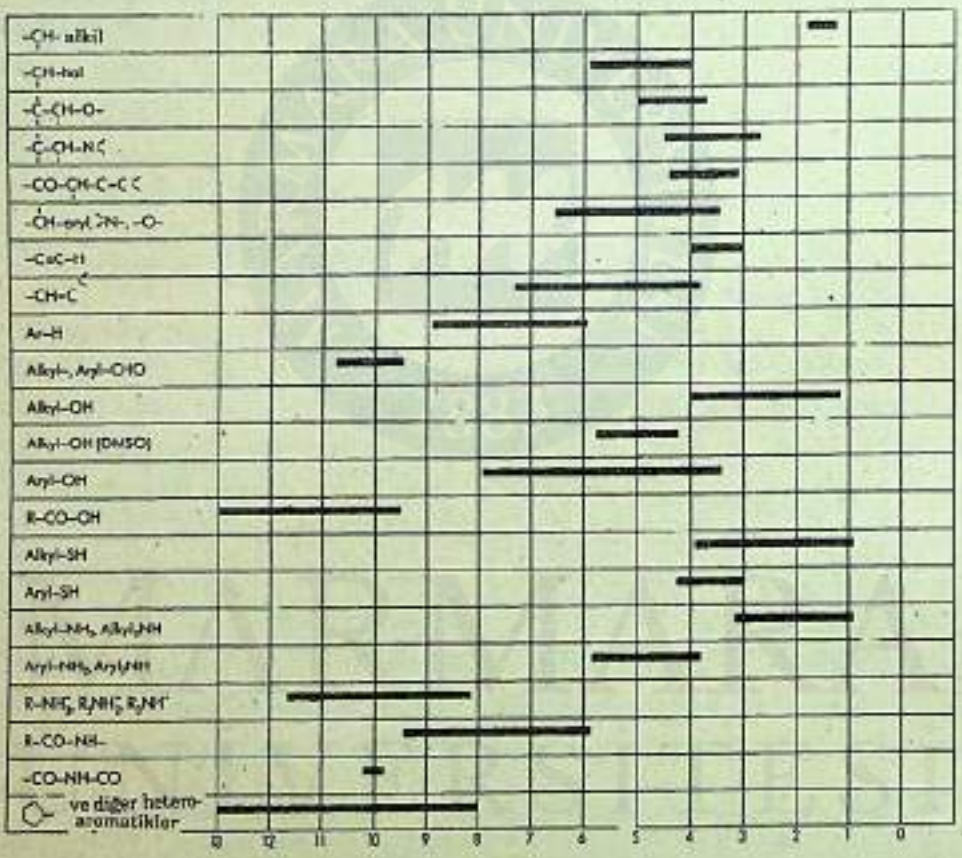
Doymuş alkanlar: Karbon-karbon bağının anizotropisinden dolayı basit alkanlar içerisinde en düşük (δ 0,22) kimyasal kaymayı (en yüksek alan) siklopropan verir. Grupsuz metan molekülüde (δ 0,23) buna yakın kimyasal kaymayı verir. Karbon karbon bağlarının birer birer eklenmesi yaklaşık her bağ için 0,3-0,5 ppm'lik düşük alana doğru kaymaya neden olur. Örneğin etan (CH_3CH_3 δ 0,86), propan ($CH_3CH_2CH_3$ δ 1,33), ve izobütan ($(CH_3)_3$ CH, δ 1,56). Bu etki çok geneldir ve eklenen bağın anizotropisinden kaynaklanmaktadır. Siklopropanın dışındaki diğer halkalı yapılar, bunlara karşılık gelen düz zincirli hidrokarbonlara benzerler. Böylece siklohekzan, komşu metilen grupları eşit olmadığından ve spin-spin yarılmasından dolayı δ 1,42 geniş bir pik verir. Steroid gibi birbirine benzeyen çok sayıda metilen grubuna sahip olan moleküller δ 0,8 - 2,0 arasında çok geniş ve bir kaç yerinden metil protonlarının neden olduğu testere ağzına benzeyen bir pik verirler.

Bu tip karmaşık moleküller için, eşleşmemiş ^{13}C spektrumu ^{1}H spektrumundan çok daha faydalıdır.

Fonksiyonel Grubu Olan Doymuş Alkanlar: Bağlı olan grubun elektronegativitesi ve diamagnetik anizotropisi rezonans pozisyonunu değiştirir. Metil grupları için etan (δ 0,86) iyi bir referans noktasıdır. Bir metil grubunun hidroksil grubu ile değiştirilmesi sonucu elde edilen metanol molekülünün rezonans pozisyonu δ 3,38' dir. Bu kadar düşük alana kaymanın esas nedeni oksijenin elektronegatifliğidir. Fonksiyonel yan grupları olmayan alkanlar gibi metilen grupları (CH_3CH_2OH, δ 3,56) ve metin grupları ($(CH_3)_2$ CHOH, δ 3,85) daha düşük alanda bulunurlar. Diğer birçok fonksiyonel gruplar, metil rezonans pozisyonları ile gösterilecektir. Unutulmamalıdır ki metilen ve metin protonları sırası ile yaklaşık 0,4 ve 0,7 ppm daha düşük alanda çıkar. Buna ek olarak molekülün diğer kısmının şekline bağlı olarak, kaymalar 1 ppm kadar molekülden, moleküle değişebilir. Eter rezonansları alkollere (CH_3OCH_3, δ 3,24) benzedikleri halde, ester alkoksi grupları genellikle daha da düşük alanda ($CH_3O(CO)CH_3$, δ 3,67) rezonansa geçer.

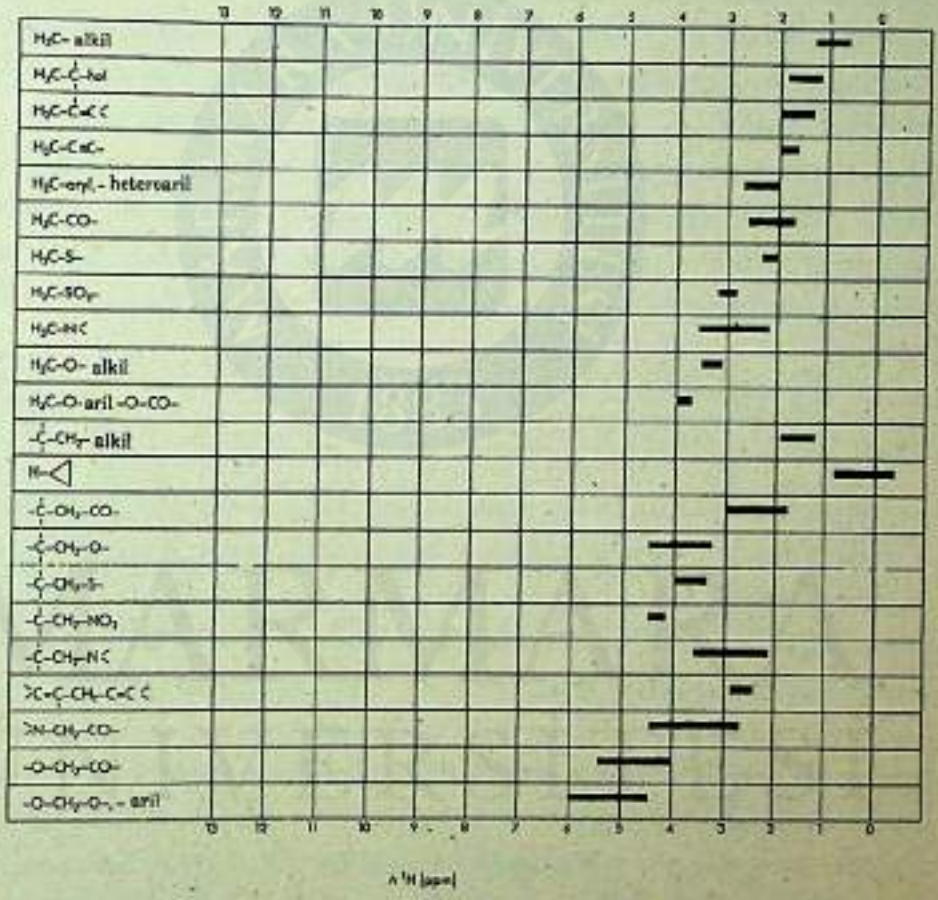
Azot oksijen kadar elektron çekici olmadığından aminler eterlerden biraz daha yukarı alanda (sulu çözeltide metilamin, (CH_3NH_2, için δ 2,42) rezonansa geçerler. Aynı nedenden sulfidler daha da yukarı alana kayarlar (δ 2,12 dimetil sülfid (CH_3SCH_3).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 3-3 Bazı yaygın yapı birimlerinin proton kimyasal kayma değerleri

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 3-3' ün devamı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Halojenler, atomun elektronegatifliğine göre düşük alanda rezonansa geçerler. Örneğin CH_3I için δ 2,15, CH_3Br için 2,69, CH_3Cl için 3,06 ve CH_3F için 4,27' dir. Her durumda C-X bağının anizotropisinden de bir katkı gelir, ama bunu belirlemek zordur ve açık zincir sistemlerinde serbest dönmeden dolayı bu etki biraz daha azalmaktadır. Halojenlerin çok katlı subsitüsyonu NMR çözücülerinde olduğu gibi örneğin kloroform ($CHCl_3$ δ 7,27) çok düşük alanlara kayarlar. Halojen benzeri gruplar, örneğin siyano (asetonitril de, δ 2,00) ve nitro (nitrometan da, CH_3NO_2, δ 4,33) aynı şekilde düşük alan kayması gösterirler. Çift bağ üzerindeki metil grupları, örneğin izobütilen ($(CH_3)_2 C = CH_2$ δ 1,70) ve toluen ($C_6H_5CH_3$, δ 2,31) δ 1,7 ile 2,5 arasındaki alanda çıkarlar. Karbonil grupları üzerindeki metil grupları da bu alanda çıkarlar. Kesin değer karbonil grubunun tipi ile değişir. Aseton gibi bir ketonda ($C\text{-}H_3\text{-}C(=O)\text{-}CH_3$) 2,07, asetik asitte δ 2,10 (CH_3CO_2H) asetaldehitte δ 2,20 (CH_3CHO) ve asetil klorürde δ 2,67 dir. CH_3COCl).

Karbonun dışındaki Atomlar üzerindeki protonlar: Hidroksil ve amino protonlar, ortamın asitliği ve çözeltinin hidrojen bağ yapma özelliğine göre çok farklı değişiklikler gösterirler. CCl_4 içerisinde çok, çok seyreltilmiş metanolün OH protonu δ 0,5 civarında çıkar. Normal şartlar altında yüksek derecede hidrojen bağı, rezonansları δ 2-4 alanına kaydırır. Fenolik hidroksil grupları δ 4-8 gibi düşük alanlarda çıkarlar. Hidroksi grubu içeren moleküllerde, bu grubun yeri çok farklı bölgelerde olabileceğinden spektral analizlerde çok dikkatli davranılması gerekir. Hidroksil grubunun yerinin belirlenmesinin en uygun yolu CCl_4 içerisindeki çözeltiye birkaç damla D_2O eklemektir. NMR tüpünün sallanılması ile çok fazla miktarda bulunan döteryumlarla hidroksil grubundaki protonlar yer değiştirecektir. Sulu faz genellikle halojenlenmiş çözücülerde üst fazı oluşturacak ve bu sinyal alıcı seviyesinin üstünde (bak Şekil 2-11) bulunacaktır. Sonuç olarak hidroksil rezonansı spektrumdan kaybolmuş olacaktır. Böylece yok olan pik hidroksil olacaktır.

Aynı şekilde amino grubu rezonanslarıda değişken bölgelerde bulunacaktır. Sulu çözeltilerde metilaminin protonları yaklaşık δ 2,0, fakat

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

alifatik aminlerin alanı δ 0,5-3,0 ve aromatik aminler (anilin) δ 3-5'de olmaktadır.

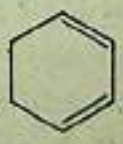
Alkinler: sp-hibritleşmesindeki protonlar göreceli olarak yüksek alana doğru üçlü bağın anizotropisinden dolayı kayma gösterirler. Örneğin asetilenin kendisi δ 2,88 ve yaklaşık sınır 1,82-2,93' tür.

Alkenler: sp^2 karbonunun yüksek elektronegativitesi alkenler üzerindeki protonların daha düşük alana kaymalarına neden olacaktır.

Tam yer çift bağ üzerindeki grubun doğasına bağlı olmak koşulu ile, genel sınır δ 4,5-7,0, eten için δ 5,28' dir. 1,1 Disubsütiye alkenler, halka üzerindeki, ekzo metilenler dahil ($=CH_2$) biraz yüksek alanda, izobütilen için δ 4,73 ($(CH_3)_2C=CH_2$) rezonansa geçmektedir. Vinil grubundaki $-CH = CH_2$, CH_2 kısmı da δ 5' den genellikle biraz daha yüksek alanda çıkarlar. 1,2 Disubsütiye alkenler, örneğin endosiklik halka çift bağı (-CH = CH-), ve üç subsütiye olmuş çift bağlar genellikle δ 5' den daha düşük alanlarda çıkarlar. Örneğin *trans* - 2 - büten ($CH_3CH=CHCH_3$) 5,46) da rezonansa geçer. Norbornindeki gibi (**3-18**, 5,94) çift bağ üzerindeki açı gerinimi rezonans pozisyonunu düşük alana doğru kaydırır. 1,3-sikloheksadien molekülünde olduğu gibi konjügasyon rezonansı daha düşük alana kaydırır (**3-19**, δ 5,78). 1,3- siklopentadien (**3-20**) deki çift bağlar, hem konjüge ve hem de gerinimli olduğundan, rezonans pozisyonunu daha da düşük alana, δ 6,42'ye, kaydırır.



3-18



3-19

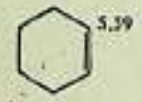


3-20

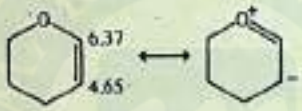
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Endüksiyon ve rezonans yoluyla stirendeki fenil halkası elektronları çekerek alkenik protonları CH için δ 6,66'ya CH_2 için 5,15 - 5,63'e kaydırır.

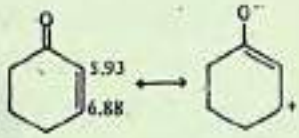
Karbonil grubu yine endüksiyon ve rezonans yolu ile elektron çektiğinden, esterlerle konjüge durumdaki çift bağlar çok düşük rezonansa sahiptirler. Örneğin *trans* - $CH_3CH_2O_2CCH = CHCO_2CH_2CH_3$ hidrojenleri 6,83 te çıkarlar. **3-22 - 3-23** serisinde rezonansın alken kimyasal kaymasına etkileri görülmektedir.



3-21



3-22



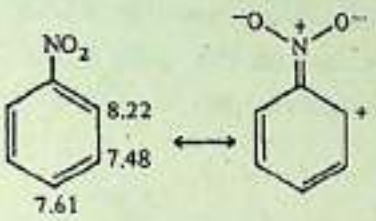
3-23

3-21'deki siklohekzenin alkenik protonları normal bir şekilde δ 5,59 da rezonansa geçerken, **3-22**' deki elektron veren oksijenin çift bağa komşu olması, α - protonunu düşük alana, β- protonlarını yüksek alana kaydırır. Bunun tersine **3-23**' te çift bağa komşu elektron çeken karbonil grubunun bulunuşu β- protonlarını düşük alana, α- protonlarını yüksek alana kaydırır. Bu molekülde karbonil grubunun şiddetli endüktif etkisi α -protonunu biraz daha düşük alana kaydırır. Genel olarak NMR dilinde çift bağ üzerindeki protonlara vinilik yerine alkenik denir ve vinil grubu -CH = CH_2, için kullanılır.

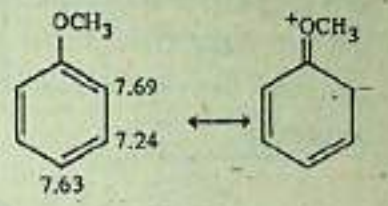
Aromatik Moleküller: Benzen halkasının diamagnetik anizotropisi; sp^2 karbonlarının yapmış olduğu aralama etkisini daha da artırarak benzen protonlarının 7,27 gibi düşük bir alana kaymasına neden olur. Benzen halkası üzerindeki subsütiye gruplar diğer alkenlerdeki gibi etkiler. Toluen ($C_6H_5CH_3$)'deki metil grubunun etkisi oldukça küçük olduğundan beş aromatik protonda yaklaşık 7,10 civarında çıkar. Bu dar sınır, doymuş hidrokarbon yan grupları için tipiktir (bakınız toluenin ^1H-spektrumu Şekil 2-3). Diğer taraftan konjüge subsütientler aromatik rezonansları spin-spin eşleşmesinden dolayı büyük ölçüde yayarlar

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(Şekil 3-4). Örneğin, elektron çeken nitro grubu **3-24** bütün rezonansları düşük alana kaydırır, fakat konjügasyondan dolayı en büyük etki orto ve para pozisyonlarında gözlenir.



3-24

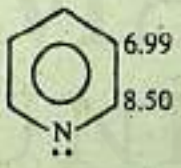


3-25

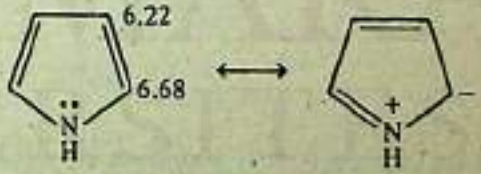
Bunun tersine anisoldaki, **3-25**, metoksi grubu, konjügasyon yolu ile elektronlarını halkaya vererek orto ve para pozisyonlarının benzenden daha yüksek alanda çıkmasına neden olur.

Heterosikliklerde de benzer etkiler gözlenir. Piridindeki azot atomu kuvvetli elektron çekici olduğundan α- pozisyonundaki proton, β- pozisyonundaki protondan daha da aşağı alanda çıkar.

3-27' deki pirrolde, azotun serbest elektron çiftlerinin, aromatiklikten dolayı halkaya vermesi kısmi olarak endüktif etkiyi dengeleyerek α ve β pozisyonlarındaki proton rezonanslarının yakın çıkmalarına neden olur.



3-26

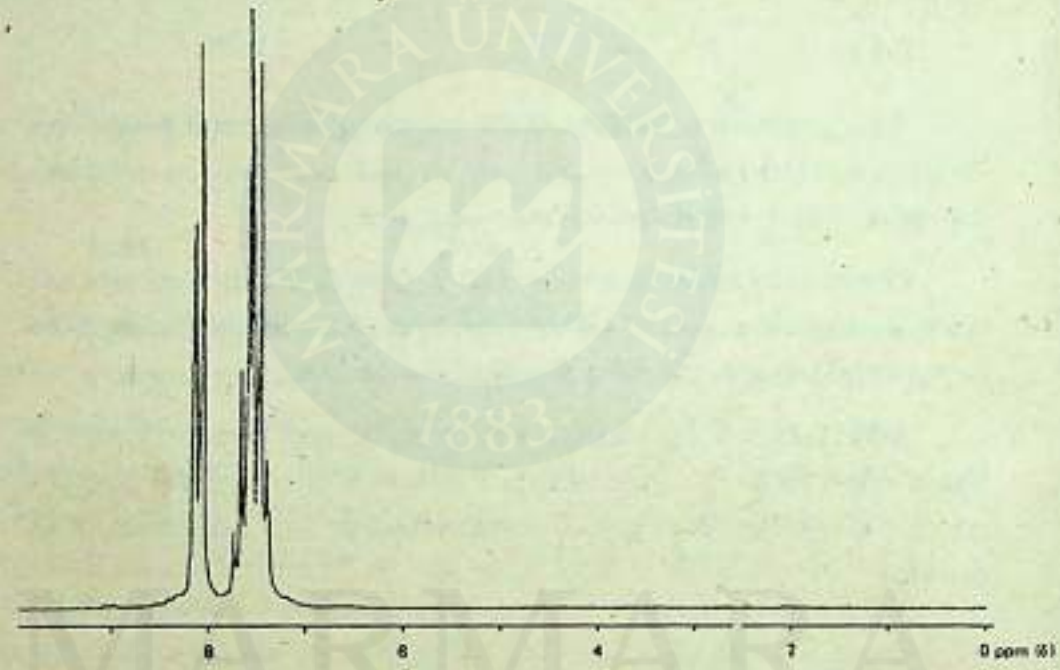


3-27

Aldehidler: Aldehidik proton, anizotropik karbonil grubunun aralanmış bölgesinde bulunduğundan, asetaldehitte (CH_3CHO) olduğu gibi, çok düşük alanda δ 9,80 çıkmaktadır. Aldehidik sınır oldukça dardır ve genel olarak δ 10 ± 0,3'e yakındır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Karboksilik Asitler: Seyreltik çözeltilerde bile, çoğu karboksilik asitler, hidrojen bağı ile bağlanmış dimer veya oligomerler halinde bulunurlar. Oksijen üzerindeki eşleşmemiş elektronların anizotropisinden dolayı asidik protonlar, δ 10-13 gibi en düşük alanda çıkarlar (asetik asit için, CH_3CO_2H 11,37' dir)) Asetil asetonun enol formunda olduğu gibi, diğer kuvvetli hidrojen bağı yapan protonlarda bu sınırlar içerisinde bulunurlar.



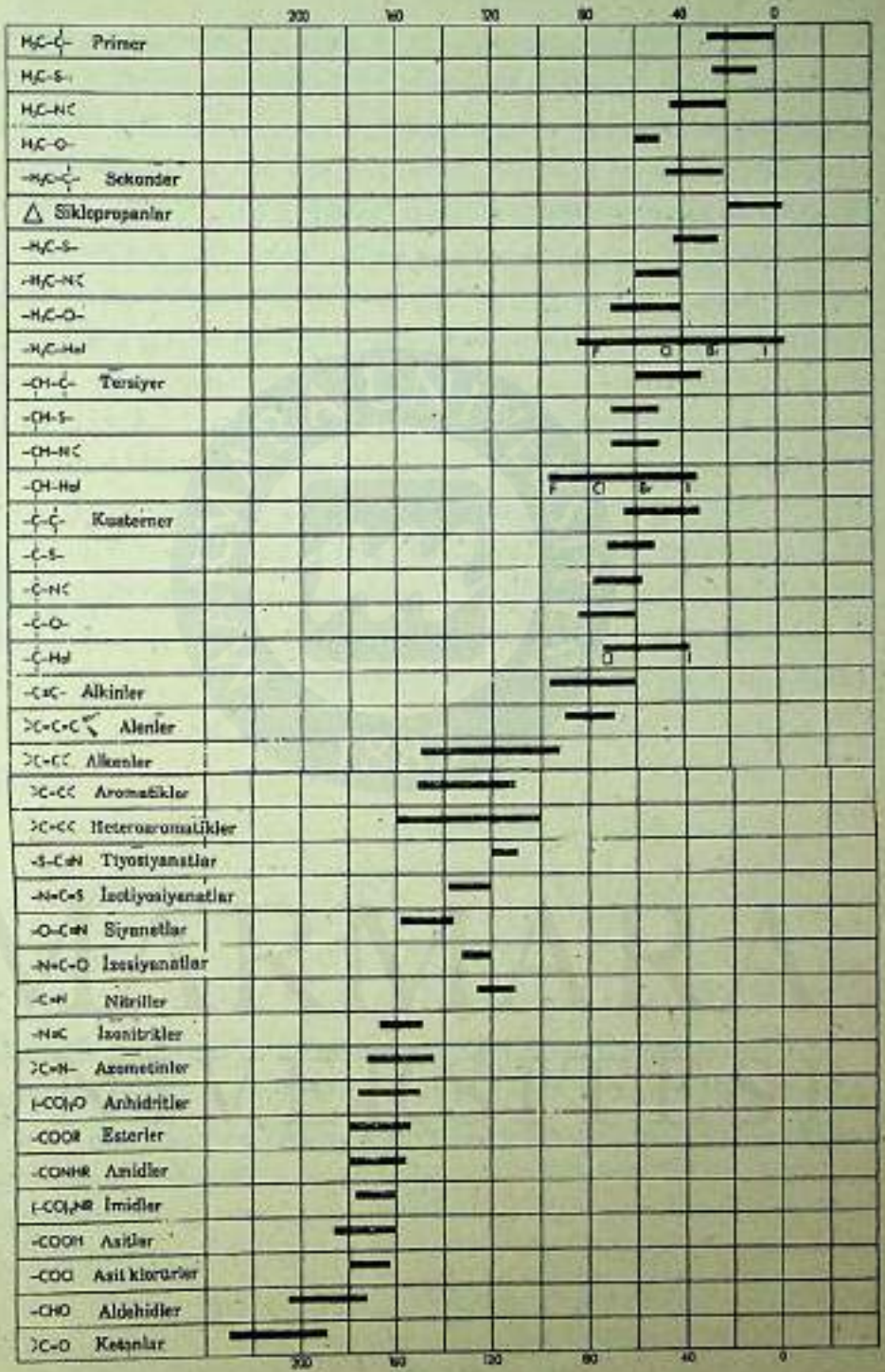
Şekil 3-4 Çözgensiz 90 MHz'de nitrobenzenin proton spektrumu.

3.4 Kimyasal Kayma ve Yapı (Karbon)

Şekil 3-5 ^{13}C'ün kimyasal kayma değerlerinin genel sınırlarını vermektedir. Protonlarda olduğu gibi bu kimyasal kaymaları fonksiyonel gruplara göre inceleyeceğiz.

Doymuş Alkanlar: Π bağlarının ve düşük enerjili uyarılmış seviyelerinin bulunmayışı paramagnetik terimi minimumlaştırarak alkan kimyasal kaymalarını çok yüksek alana kaydırırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

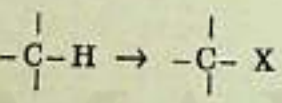


Şekil 3.5 Bazı grupların ^{13}C-NMR kimyasal kayma sınırları

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

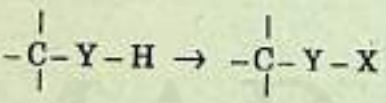
Metanın kendi rezonansı δ – 2,1, siklopropan rezonans pozisyonunu δ – 2,6 biraz geçmiştir. Proton NMR'sinde olduğu gibi, etandaki (CH_3), propandaki (CH_2) ve izobütandaki (CH) serileri de devamlı düşük alana doğru sırasıyla azalırlar, δ 59, 161, 252. Her eklenen metil grubu, yaklaşık metanın değerine 9 ppm fazlalık getirir. Metil grupları direkt olarak rezonansa giren karbona bağlı olduğundan, metil grubu ile sınırlı olmayan bu olaya α- etkisi denir. (3-28' de rezonansa giren atom gösterilmiştir.) Hidrojen ile yer değiştirmiş herhangi bir X grubu, karbon atomu üzerinde göreceli olarak tekrarlanabilir kaymalara neden olur. α-Etkisinin kantitatif incelenmesi Kısım 3-5' te yapılacaktır. β- pozisyonunun, 3-29, hidrojeninin değiştirilmesi de tekrarlanabilir etkiye sahiptir. Böylece siklohekzanın rezonans pozisyonu δ 27,8' dir veya propanın (16,1) değerinden 11 ppm daha düşük alanda çıkmaktadır. Verilen bir siklohekzan metilen karbonu propan gibi iki α - metilen grubuna sahiptir, fakat iki tane de β metilen grubu vardır. 11 ppm düşük alan kayması bu iki ek karbonunun β - etkisinden dolayıdır.

α - etkisi



3 – 28

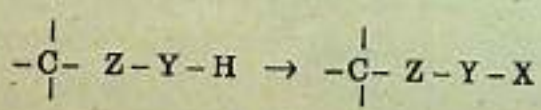
β - etkisi



3 – 29

Ayrıca stereokimyasal ilişki ile değişebilen γ- etkisi 3-30, de vardır ve Kısım 3-5'te kapsamlı olarak tartışılacaktır. Böylece ^{13}C'ün kimyasal kayma analizlerinin çoğu substitüe grupların sayılması işlemidir.

γ- etkisi



3 – 30

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Büyük α ve β etkilerinden dolayı alkanların kimyasal kayma sınırı oldukça geniştir. β- Gruplarının sayısına bağlı olmak koşulu ile metil rezonansları δ 15 - 30 ve metin rezonansları da δ 25-45 sınırları içerisinde bulunurlar.

Fonksiyonel Gruplara Sahip Doymuş Alkanlar: Karbon üzerindeki hidrojenin bir heteroatom veya doymamış bir grup ile yer değiştirilmesi, radyal terimin değişmesinden dolayı, düşük alan α- etkisi yaratır. Kuvvetli elektron çeken gruplar büyük α- etkilerine sahiptirler. Halojen serilerinde CH_3X, Flor için metil kimyasal kayması δ 75,1 Klor için 25,1 brom için 10,2 ve iyot için - 20,5 dir. Çok katlı yer değiştirme büyük etkilere sebep olur. Örneğin $CHCl_3$ için δ 77,7 dir. Brom ve iyot gibi ağır atomların, spin- yörünge mekanizmasından dolayı α- etkileri basit elektronegativite sırasını takip etmediğini hatırlayalım. Burada verilen değerler metil rezonansları içindir. Verilen bir halojen yan grubu için sınır, değişik karbon sübstitüentlerinin α ve β etkilerinin toplamına bağlı olarak, metil rezonansını 20 ppm daha düşük alana doğru kaydırır. Çok katlı fonksiyonel gruplar bu değeri daha da düşük alana kaydırırlar.

Oksijene bağlı olan karbonlar, metanol δ 49,2' de rezonansa geçer ve hidroksile bağlı olan karbonlar için ($-CH_2OH$) sınır δ 49-70' dir. Dimetil eter δ 59,5'te rezonansa geçer ve alkoksi bağlanmış karbonlar için sınır ($-CH_2OR$) δ 59-75'tir. Eter sınırı birkaç ppm daha düşük alana kaymıştır. Çünkü eterler, kendilerine karşılık gelen alkollere göre bir tane daha fazla β- etkisine sahiptirler. Azotun düşük elektronegativitesi amin sınırını biraz yüksek alana kaydırmıştır. Metilamin δ 28,3'te rezonansa geçer ve aminler için sınır bundan 30 ppm kadar daha düşük alana doğru kayar. Amin sınırı alkol sınırından daha da büyüktür. Nedenide aminin üç grubundan dolayı, büyük olasılıkla daha büyük β ve γ etkilerine sahip olmasıdır. Dimetil sülfit δ 19,5, asetonitril δ 0,3 ve nitrometan δ 57,3'te rezonansa geçerler. Bunlara karşılık gelen, tiyoalkoksi, siyano, ve nitro substitüsyonu bu değerlerden sınırı 25 ppm kadar daha düşük alana kaydırırlar. Siyanonun yüksek alan pozisyonu normal değildir.

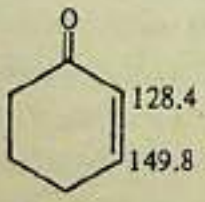
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çift bağa komşu olan metil grubu bundan kuvvetli etkilenmez. *trans* - 2 - Bütenin metil grupları δ 17,3 ve toluenin metil grubuda δ 21,3' te rezonansa geçer. Komşusu çift bağ olan karbonların sınırı δ 15-40 arasındadır. Karbonil gruplarına komşu karbonlar birazcık düşük alandadırlar, sınır yaklaşık olarak 21- 45, ve aseton için 30,2 dir.

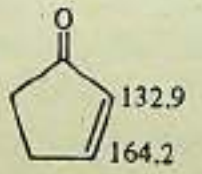
Alkinler: Bir ucunda hidrojen olan alkinler (≡CH) genel olarak dar bir sınırda δ 67-70 rezonansa geçerler. R grubu taşıyan alkinler ise, α ve β etkilerinden dolayı (≡C-R) düşük alanada (74-85) rezonansa girerler. Nitriller 117-130 sınırında (asetonitril 117,2). n → π* geçişleri sınırı düşük alana kaydırırlar.

Alkenler ve Arenler: Karbon kimyasal kaymalarında diamagnetik anizotropinin daha az önemli olmasından alken ve aren sınırları δ 100-170 de çakışırlar. En yüksek alanda çıkanlar substitüe grupları (=CH_2) olmayanlardır. İzobütilen için δ 107,7 ve sınır yaklaşık 104-115 dir. *trans* -2- büten (δ 123,3) gibi bir substitüe grubu olanlar (=CHR) δ 120-140 sınırında rezonansa geçerler. İzobütilen gibi disübsitüe karbonlar (=CRR') daha düşük alanda δ 140-165 rezonansa geçerler. Çift bağa komşu polar gruplar, özellikle çift bağ ile konjügasyon yapanlar, rezonans pozisyonunu önemli ölçüde değiştirirler.

3-31 ve **3-32**' deki gibi α, β - doymamış ketonlar, yüksek alan α - ve düşük alan β rezonanslarına sahiptirler. **3-31** ve **3-32** yan grupların eklenmesi rezonansları daha da düşük alanlara kaydırırlar.



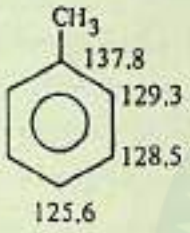
3-31



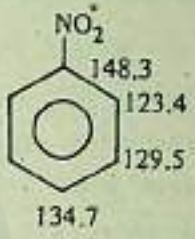
3-32

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Proton NMR'sindeki durumun tersine, benzen, *trans* -2- bütenin pozisyonundan çok uzak olmayarak 128,7' de rezonansa geçmektedir. Toluen **3-33'** deki gibi alkil subsitüsyonu, esas ipso karbonunu etkiler. İpso karbonuna bağlı hidrojen olmadığından, diğer karbonlara göre relaksasyon zamanı çok daha uzundur ve pik uzunluğu (yoğunluğu) da düşüktür.

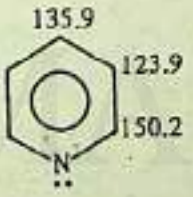


3-33

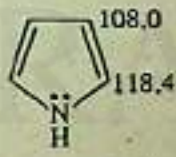


3-34

Nitro gibi konjüge subsitüentler **3,34**, α, β ve γ etkileri ve rezonansla elektron yoğunluklarının değişimi etkileri bileşiminin neticesi, aromatik rezonans pozisyonlarını etkilerler. Benzer etkiler piridin **3-35** ve pirrol **3-36'** da da geçerlidir.



3-35



3-36

Karbonil Grupları: Bu fonksiyonel grup proton NMR'sinde tamamen kayıp olduğu halde karbon NMR' si karbonil bileşikleri için yeni bir yaklaşım sağlar. Kimyasal kayma sınırı yaklaşık δ 160-220 ppm' lik bir alanda ve hemen hemen diğer karbonil bileşiklerinden ayrı ve uzakta bir bölgededir. Aldehitler hariç, aromatik ipso karbonlar, nitriller ve karbonil bileşiklerinin, karbonuna direkt bağlı hidrojenleri yoktur. Bundan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

dolayı relaksasyonları yavaş ve rezonansları zayıf olur. Aldehitler karbonil sınırının orta yerinde yaklaşık δ 190-205, örneğin asetaldehit (CH_3CHO) δ 199,6' da pik verir. Karbonil grubuna komşu ve karbonil ile konjügasyonda bulunan çift bağlar rezonansları yukarı alana doğru kaydırırlar. Ketonlar karbonillerin düşük alan kısmında, örneğin aseton δ 205,1' de pik verirler. Bölgenin tamamı δ 195-215' dir ve yine doymamışlık ketonları yüksek alana doğru kaydırırlar.

Karboksil fonksiyonel grupları karbonil sınırının düşük alan bölgesindedir ve karboksilat (CO_2^-), karboksil (CO_2H) ve esterler (CO_2R)' arasında iyi bir ayırım vardır. Örneğin sodyum asetat, asetik asit, metil asetat sırası ile δ 181,5, 177,3' ve 170,3' te rezonansa geçerler. Asitler için sınır δ 170-185 ve esterler için δ 165-175 ppm' dir. Asit klorürler birazcık yukarı bölgede, δ 168,7 asetil klorür ve asit anhidritler biraz düşük alanda, δ 197,7 asetik anhidrit, izlenirler. Amidler ve laktonlar asit-ester sınırı ile çakışırlar, örneğin asetamid (CH_3CONH_2) için δ 172,7 ve altı halkalı laktonlar için 176,5' tir. Bu değerler, β ve γ substitüe grupların sayısına ve konjüge grupların varlığına bağlı olarak 25 ppm kadar farklılık gösterebilirler.

3.5 Ampirik Bağdaşmalar

Kimyasal kayma ve yapı arasındaki kantitatif bağdaşmalar göreceli olarak basit, yaygın yapısal birimler için geliştirilmiştir. En eski olanı Shoolery'nin geliştirdiği, bir $Y\text{-}CH_2\text{-}X$ grubunda protonların kimyasal kayması, substitüe gruplar için verilen Δ_i değerlerinin, metanın kimyasal kaymasına eklenmesi ile yapılan hesaplamadır (Denklem 3-2, Çizelge 3-1).

$$\delta = 0.23 + \Delta_y + \Delta x \qquad \textbf{Denklem 3 - 2}$$

Hesaplamalar CH_2XY için oldukça başarılı, fakat CHXYZ için daha az başarılıdır. Örneğin CH_2Cl_2 'nin hesaplanan kimyasal kayması 0,23 + (2x2,53) = 5,29 (gözlenen: 5,30); $CHCl_3$ için, 0,23 + (3 x 2,53) = 7,82 (gözlenen 7,27) dir. Shoolery'nin kuralı, basit metilen gruplarının yerinin belirlenmesi için faydalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 3-1 Shoolery'nin Kuralına Göre Substitüent Parametreleri (R , H veya Alkil)

Substitüent	Δ_i	Subsutient	Δ_i
CH_3	0,68	C_6H_5	1,83
$CR = CR_2$	1,32	I	2,19
C = CR	1,44	Br	2,33
CO – R	1,50	OR	2,36
NR_2	1,57	Cl	2,53
CN	1,59	O(CO)R	3,01
SR	1,64	NO_2	3,36

Çift bağa komşu protonlar için Tobey ve Pascual, Meier ve Simon benzer ilgiler (Denklem 3-3) geliştirdiler. Z_i (Çizelge 3-2) subsitüent sabitleri, çift bağa komşu bütün hidrojenlerin kimyasal kaymasının hesabında, etenin kimyasal kaymasına eklenerek bulunur.

$$\delta = 5{,}28 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans} \qquad \textbf{Denklem 3 - 3}$$

Örneğin δ 6,87 ve 6,03 ile kroton aldehidin stereokimyası (CH_3 - CH_a = CH_b - CHO) belirlenebilir. Cis- stereokimya için hesaplanan kimyasal kaymalar δ 6,93 (H_a 5,28 + 0,44 + 1,21) ve 6,02 (H_b 5,28 + 1,03 - 0,29) ve trans stereokimya için 6,69 (H_a 5,28 + 0,44 + 0,97) ve 6,05 (H_b 5,28 + 1,03 - 0,26). Bu duruma göre cis - stereokimya olduğu desteklenmiş ve düşük olan rezonansının şüphesiz H_a olduğu belirlenmiştir.

Tobey-Simon kuralındaki Z_i amprik parametresi, Kısım 3-3' te bahsedilen endüksiyon ve rezonans etkilerini dikkate alır, fakat sterik etkiler, sapmalar yaratarak, belirlemeleri zayıflatırlar. Verilen iki subsitüentlerin birbirine orto olmamak koşulu ile (sterik etki), aromatik proton rezonansları da aynı şekilde bulunur. Benzenin kimyasal kaymasına subsitüent parametrelerinin eklenmesi (Denklem 3-4) ile proto-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

nun kayması hesap edilir. (Çizelge 3-3 çeşitli kaynaklardan Jackman ve Sternhell tarafından derlenmiştir.)

$$\delta = 7{,}27 + \Sigma S_i \qquad \textbf{Denklem 3 - 4}$$

Çizelge 3-2 Tobey-Simon Kuralı İçin Substitüent Parametreleri

Substitüent	Zgem	Zcis	Ztrans
H	0,0	0,0	0,0
alkil	0,44	-0,26	-0,29
CH_2O, CH_2I	0,67	-0,02	-0,07
CH_2S	0,53	-0,15	-0,15
CH_2Cl, CH_2Br	0,72	0,12	0,07
CH_2N	0,66	-0,05	-0,23
C=C	0,50	0,35	0,10
C=N	0,23	0,78	0,58
C=C izole edilmiş	0,98	-0,04	-0,21
C=C konjüge	1,26	0,08	-0,01
C=O izole edilmiş	1,10	1,13	0,81
C=O konjüge	1,06	1,01	0,95
CO_2H izole edilmiş	1,00	1,35	0,74
CO_2R izole edilmiş	0,84	1,15	0,56
CHO	1,03	0,97	1,21
OR R alifatik	1,18	-1,06	-1,28
OCOR	2,09	-0,40	-0,67
Aromatik	1,35	0,37	-0,10
Cl	1,00	0,19	0,03
Br	1,04	0,40	0,55
NR_2 R alifatik	0,69	-1,19	-1,31
SR	1,00	-0,24	-0,04

Örneğin *p*-klorobenzaldehid **3-37** rezonansları δ 7,75 ve 7,50 de merkezlenmiş AB dörtlüsü verir (bazı karmaşıklıklarla). H_a için δ 7,79

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(7,27 + 0,58 - 0,06) ve H_b için δ 7,50 (7,27 + 0,02 + 0,21) değerleri hesaplanmıştır. *p*-Metoksi benzoik asit için 3-38 gözlenen rezonanslar δ 8,08 ve 6,98 hesaplananlar ise δ 7,98 (H_a) ve 6,98 (H_b)' dir. Böylece spektral değerlendirmeler daha güvenilir bir şekile yapılır.

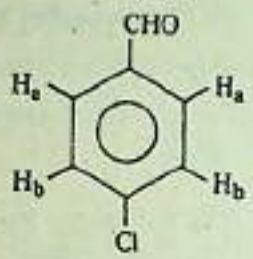
Araştırmacı, sık sık, birbirine çok benzeyen yapı çiftlerinin spektral analizinde güçlük çeker. Proton kimyasal kaymalarındaki çok küçük farklılıklardan cevabı çıkarmak için yapılan çalışmalar, çok cezbedicidir. Fakat proton kimyasal kaymasına etki eden çok fazla faktör vardır.

Birçok model bileşikler kullanılmadan, yalnızca kimyasal kaymalardan çok yanlış sonuçlar çıkartılabilir.

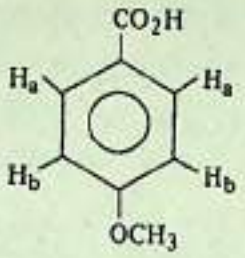
Çizelge 3-3 Aromatik Proton Kaymaları İçin Substitüent Parametreleri

Subsititüent	S_{orto}	S_{meta}	S_{para}
CH_3	-0,17	-0,09	-0,18
CH_2CH_3	-0,15	-0,06	-0,18
NO_2	0,95	0,17	0,33
Cl	0,02	-0,06	-0,04
Br	0,22	-0,13	-0,03
I	0,40	-0,26	-0,03
CHO	0,58	0,21	0,27
OH	-0,50	-0,14	-0,4
NH_2	-0,75	-0.24	-0,63
CN	0,27	0,11	0,3
CO_2H	0,8	0,14	0,2
CO_2CH_3	0,74	0,07	0,20
$COCH_3$	0,64	0,09	0,3
OCH_3	-0,43	-0,09	-0,37
$OCOCH_3$	-0,21	-0,02	-
$N(CH_3)_2$	-0,60	-0,10	-0,62
SCH_3	-0,03	0,0	-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



3-37



3-38

Amprik ilgiler Karbon- 13 kaymalarına daha çok uyarlar. Çünkü hem kimyasal kaymalar kolay ölçülür hem de substitüentlerin kesin tanımlanmış etkileri vardır. Doymuş düz zincirli hidrokarbonlar için Grant tarafından geliştirilmiş Denklem 3 - 5 amprik ilgi kullanılır. Rezonansa giren karbondan beş bağlık uzaklığa kadarki mesafede, moleküldeki herbir karbon atomu için, metanın kimyasal kayma değerine (δ - 2,5) A_i substitüent parametresi eklenerek kayma hesaplanır.

Rezonansa giren karbona uzaklığa göre değişik subsitüent parametreleri vardır. Bunlar, α (9,1), β (9,4), γ (- 2,5), δ (0,3) veya ε (0,1) dir.

$$\delta = -2,5 + \sum A_i n_i \qquad \textbf{(Denklem 3 - 5)}$$

Eğer birden fazla α- karbon atomu varsa, subsitüent parametresi uygun n_i sayısı ile çarpılır ve aynı faktör diğer bütün β, γ ve δ pozisyonlarındaki çok katlı substitüsyonlar için de uygulanır. Böylece metilen rezonans pozisyonu, propan için şöyle hesaplanır.

- 2,5 + (9,1 x 2) = 15,7 (gözlenen δ 16,1)

$$\underset{\substack{\alpha \\ (91)}}{CH_3} - \underset{}{CH_2} - \underset{\substack{\alpha \\ (91)}}{CH_3}$$

Çizelge 3-4 Siklohekzan Üzerindeki Metil Substitüsyonu için Substitüent Parametreleri

Stereokimya	α	β	γ	δ
Yatay	5,6	8,9	0,0	-0,3
Dikey	1,1	5,2	-5,4	-0,1

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

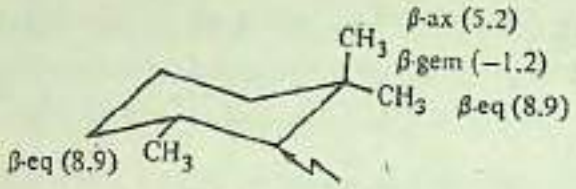
Denklem 3-5 sadece düz zincirlere uygulandığından dallanma için düzeltme faktörü uygulanmalıdır. Metil grubunun rezonans pozisyonuna, komşu tersiyer (CH) karbonunun varlığından dolayı - 1,1 faktörü ve komşu kuaterner karbondan dolayı -3,4 faktörü eklenmiştir.

Metilen karbonunda, komşu tersiyer karbondan dolayı -25 ve kuaterner karbondan dolayı -72 düzeltme faktörlerine sahiptir. Metin karbonları, komşu sekonder, tersiyer ve kuaterner karbonlardan dolayı, sırası ile -37 - 95 ve -15 faktörlerine sahiptirler. Son olarak kuaterner karbonlar, komşu primer ve sekonder merkezlerden dolayı -1,5 ve -8,4 faktörlerine sahiptirler. Örneğin izobutandaki, tersiyer merkeze komşu metil grubunun hesaplanan kayması -2,5 + 9,1 + (2 x 9,4) - 1,1 = 24,3 (gözlenen δ 24,3).

$$\begin{array}{ccccc} & & (9,4) & & \\ & & \beta & & \\ & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ H_3C & - & CH & - & CH_3 \\ Me/3^\circ & & \alpha & & \beta \\ (-1,1) & & (9,1) & & (9,4) \end{array}$$

Karbon substitüentinin γ etkisinin negatif (- 2,5) olması ilginçtir. γ -etkisinde dihidral karmaşıklıktan dolayı, bu 2,5 değeri stereokimyanın konumuna göre değişir ve gerçekten bu değer açık zincir gauş ve anti konformasyonunun karışımıdır. α ve β etkileri sabit geometriler için hesaplanmıştır, stereokimyasal katkı taşımazlar. Özellikle büyük gauş katkıları olan hidrokarbonlar Denklem 3-5' te zayıf sonuç verebilirler. Siklohekzanın sabit strereokimyasal gösterimi, dikey ve yatay substitüentlerin doğasına ve rezonansa giren karbona olan uzaklığına göre tamamen yeni parametre seti isterler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Çizelge 3-4 siklohekzanın değerine eklenecek (δ 27,7) halka karbonlarının parametrelerini listelemektedir. Dallanma için düzeltmeler yapılmalıdır. Geminal iki α- metiller için düzeltme - 3, 4 ve β geminal-metiller için - 1,2' dir. Böylece, 1, 1, 3 - trimetilsiklohekzanın C2 karbonu için hesaplanan rezonans pozisyonu 27,7 + 5,2 + 2 (8,9) - 1,2 = 49,5 (gözlenen 49,9). Bir çift visinal, diekvatorial metiller (α, β) - 2,3 düzeltmesini ve visinal aksiyal-ekvatoryal metiller ise -3,1 düzeltmesini isterler. γ- Aksiyal metil parametresi büyük ve negatiftir, bu da rezonansa giren ve onu etkileyen arasındaki stereokimyanın gauş olduğunu yansıtır. Bu büyük negatif kayma γ- gauş etkisi olarak tanımlanır.

Bu faydalı Amprik ilgiler sadece doymuş hidrokarbonlar için geçerlidir. Herhangi bir heteroatom veya doymamışlığın moleküle girmesi yeni birtakım parametreleri ister. Çizelge 3-5 birkaç fonksiyonel grup için α, β ve γ etkilerini içermektedir. Bu sayılar X'diye gösterilen grubun O pozisyonundaki hidrojenle değiştirilmesi ile, rezonansa geçen karbona olan etkisini göstermektedir. İyot ağır atom etkisi hariç α, etkileri büyük ölçüde elektronegativite ile tespit edilebilir. β- etkilerinin hepsi pozitif ve benzer değerlerde, ve γ- etkilerinin hepsinin negatif ve benzer değerlerde olması ilginçtir. Hernekadar detayları iyi anlaşılmasada, basit polar değerlendirmeler β ve γ etkilerini bastırmazlar. Çizelge 3-5' teki değerler fonksiyonlanmış alkanların yorumunda rehberlik eder. Çizelge 3-5' teki substitüent parametreleri, analog hidrokarbondaki karbonunun değerine eklenir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 3-5 Fonksiyonel Gruplar İçin Karbon Substitüent Parametreleri

X	α	β	γ
I	-6,0	11,3	-1,0
CN	4	8	-2
Br	20,0	10,6	-3,1
CO_2H	20,9	2,5	-2,2
NH_2	29,3	11,3	-4,6
Cl	31,2	10,5	-4,6
OH (Primer)	48,3	10,2	-5,8
NO_2	61	3	-2

Böylece 1,3 dikloropropanın 1. karbonu için δ 15,6 değerinden başlanır. Propanın karbon 1 için değeri 15,6 + 31,2 - 4,6 = 42,2 (gözlenen 42,2). Fonksiyonlanmış karbona bir fonksiyonel grubun eklenmesi yine aynı şekilde yapılır. Böylece 4-hidroksi-2-bütanonun 4. karbonun kimyasal kayması, bütanonun (δ 7,6) 4. karbonunun kimyasal kaymasından hesaplanabilir. 7,6 + 48,3 = 55,9.

$$\underset{\substack{\alpha \\ (31,2)}}{ClCH_2}\underset{\gamma}{\underset{(-4,6)}{CH_2}}CH_2Cl$$

$$HO\underset{\alpha}{\underset{(48,3)}{CH_2}}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$$

Aromatik sistemlerde substitüentlerin α (ipso), β (orto), γ (meta), ve δ (para), rezonansa giren karbonlara kolayca tanımlanmış etkileri vardır. (Çizelge 3-6' daki değerler H' nin X ile değiştirilmesinden doğmuştur, değerler değişik kaynaklardan derlenmiştir.) Tamamen konjüge olmuş bu sistemde normal α, β ve γ etkileri polar ve rezonans etkileri ile değişmektedir. Alkenik karbonlar için Tobey-Simon kuralına benzer bir ilişki geliştirilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 3-6 Aromatik Sistemler İçin Karbon Substitüent Parametreleri

X	S_{ipso}	S_{orto}	S_{meta}	S_{para}
CH_3	8,9	0,7	-0,1	-2,9
CN	-19,0	1,4	-1,5	1,4
F	35,1	-14,1	1,6	-4,4
Cl	6,4	0,2	1,0	-2,0
Br	-5,4	3,3	2,2	-1,0
I	-32,0	10,2	2,9	1,0
NH_2	19,2	-12,4	1,3	-9,5
OH	26,9	-12,6	1,8	-7,9
OCH_3	30,2	-15,5	0,0	-8,9
CO_2CH_3	1,3	-0,5	-0,5	3,5
CHO	9,0	1,2	1,2	6,0
$CO\text{-}CH_3$	7,9	-0,3	-0,3	2,9
NO_2	19,6	-5,3	0,8	6,0

Bütün bu bağdaşmalar proton ve karbon kimyasal kaymalarının anlaşılmasında başlangıç bir yaklaşım için kullanışlıdır. Yaratıldıkları veri seti için çok iyi uyarlar, çok katlı subsitüsyonlarda etkilerin eklenebilirliği kabul edilmiştir. Eklenemeyen faktörler, örneğin siterik etki konformasyonal değişiklikler düşünülmediğinden, gözlenen değer ile hesaplanan değer arasında beklenmeyen sapmalar çıkartabilir.

3 - 6 Özet ve Kimyasal Kayma Çizelgeleri

Bilinmeyen organik bir maddenin NMR analizinin tamamlanması için, özel durumlardaki diğer nükleuslara ek olarak, Karbon ^{13}C ve ^{1}H Proton spektralarının incelenmesi gerekir. Sentetik ön maddelerin ve molekül formülünün bilinmesi, sentezi yapılmış bir organik maddenin NMR spektrumunun analizinde önemli bir katkıdır. Proton spektrumu doymuş fakat fonksiyonu olan yapılar (δ 2-5 fakat, hatta proton birkaç fonksiyonel gruba komşu ise daha da düşük alanda) ve aromatik bölge

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olmak üzere (δ 6-9) değişik bölgelere ayrılmışlardır. Bunlara ek olarak asetilenik, aldehidik ve karboksilik protonlar çok iyi karakterize olmuş bölgelerde çıkarlar.

Karbon spektrumlarında, doymuş hidrokarbonlar (δ 0-40) doymuş fakat fonksiyonu olan yapılar (δ 30-90 siyano, bromo ve iyodo fonksiyonel grupları için yüksek alan, çok katlı fonksiyonlanmış karbonlar için düşük alan) alken ve arenleri içeren doymamış yapılar (δ 100 - 170) ve proton spektrumunda bulunmayan karbonil yapıları (δ 160 - 220) olmak üzere bölgelere ayrılırlar. Burada yine asetilenik ve siyano için özel bölgeler vardır.

Çizelge 3-7' den 3-18' e kadar temsili, temel bölgeler için kimyasal kaymalar verilmiştir.

Verilen bir nükleusun gözlenen kimyasal kayması, sadece yapıya değil, ortama da bağlıdır. Kimyasal kaymaya çözgenin temel etkisi vardır ve seçimi herzaman dikkate alınmalıdır. Siklohekzan, pentan ve hekzan gibi hidrokarbonların çözünenle sadece van der Waals girişimleri ile etkileştiklerinden bunların kimyasal kaymaya olan etkileri minimumdur. Aseton, kloroform, dietileter, dimetilsülfoksit veya asetonitril veya hatta polar yan grupları olan apolar moleküller, örneğin karbontetraklorür, çözülen ile elektrostatik girişimlerde bulunurlar. Bundan dolayı çözgen molekülleri referans TMS ile daha az grişimde bulunduklarından, çözülenin proton kimyasal kaymasına, ppm' in ondabirinin birkaç katı kadar etki ederler.

Çakışan rezonansları ayırmak için çözücü etkisi kurnazca kullanılabilir. Yüksek diamagnetik anizotropili çözgenlerin kullanılması proton kimyasal kaymalarını etkilemek için özellikle kullanılır. Benzen, toluen, nitrobenzen ve nitroetan gibi anizotropiye sahip olan düz moleküller, birçok çözünenler ile, TMS' den farklı olarak girişimde bulunarak, önemli çözücü kaydırmalarına neden olurlar. Asetonitril, karbon disulfid veya sülfür dioksit gibi çubuk şeklindeki moleküllerde anizotropiktir, fakat bunların diamagnetik duyarlılıkları düz moleküllerin (çözücülerin) tersine etki gösterirler. Sonuç olarak çubuk şeklindeki

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

çözgenler, düz moleküllerin tersi yönünde kaydırma yaparlar. Örneğin propargil klorürün CH_2 proton pozisyonları, ($HC \equiv CCH_2Cl$) girişimde bulunmayan siklohekzandaki δ 3,87 değeri, çubuk şeklindeki asetonitrilde 4,17' ye, disk-şeklindeki benzende ise 3,42' ye kayar.

Çözücü etkisi molekülde bulunan bütün proton ve karbon moleküllerini aynı miktarda etkilemezler. Bu nedenle, çözücü etkisi göz önünde bulundurulmalı, özellikle yüksek alanlı NMR bulunmadığı durumlarda çakışan rezonansları ayırmak için kullanılmalıdır. Örneğin pirolun α ve β protonları benzende çakıştıkları halde, hekzan veya asetonda çok güzel bir şekilde ayrılmışlardır.

Çizelge 3-7 Metilen Grupları (CH_3CH_2X)

X	$^1H(CH_2)$	$^{13}C(CH_2)$
CH_3	1,17	16,1
$CH=CH_2$	2,00	
SCH_3	2,09	
$C\equiv CH$	2,14	
$(CO)N(CH_3)_2$	2,23	
CO_2CH_3	2,28	27,2
CN	2,35	10,4
$(CO)CH_3$	2,47	36,4
C_6H_5	2,63	29,3
$N(CH_3)_2$	2,63	
I	3,16	0,2
Br	3,37	28,3
OCH_3	3,37	
Cl	3,47	39,9
OH	3,59	57,3
$O(CO)CH_3$	4,05	60,1
NO_2	4,29	70,4

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 3 - 8 Halka Sistemleri

		^1H	^{13}C
Siklopropan		0,22	−2,6
Siklobütan		1,98	23,3
Siklopentan		1,51	26,5
Sikloheksan		1,43	27,8
Sikloheptan		1,53	29,4
Siklopentanon	(α)	2,06	37,0
	(β)	2,02	22,3
Sikloheksanon	(α)	2,22	40,7
	(β)	1,8	26,8
	(γ)	1,8	24,1
Okziran		2,54	40,5
Tetrahidrofuran	(α)	3,75	69,1
	(β)	1,85	26,2
Oksan(Tetrahidropiran)	(α)	3,75	69,1
	(β)	1,51	26,6
	(γ)	–	23,6
Pirolidin	(α)	2,75	47,4
	(β)	1,59	25,8
Piperidin	(α)	2,74	47,5
	(β)	1,50	27,2
	(γ)	1,50	25,5
Etilen sülfid		2,27	18,9
Tetrahidrotiyofen	(α)	2,82	31,7
	(β)	1,93	31,2
Sulfolan	(α)	3,00	51,1
	(β)	2,23	22,7

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 3-9 Alkenler

		^1H	^{13}C
$CH_2 = CHCN$	(α)	(5,5-.6,4)	107,7
	(β)		137,8
$CH_2 = CHC_6H_5$	(α)	6,66	112,3
	(β)	5,15-5,63	135,8
$CH_2 = CHBr$	(α)	6,4	115,6
	(β)	5,7-6,1	122,1
$CH_2=CHCO_2H$	(α)	6,5	128,0
	(β)	5,9-6,5	131,9
$CH_2=CH(CO)CH_3$	(α)	(5,8-6,4)	138,5
	(β)		129,3
$CH_2=CHO(CO)CH_3$	(α)	7,28	141,7
	(β)	4,56-4,88	96,4
$CH_2=CHOCH_2CH_3$	(α)	6,45	152,9
	(β)	3,6-4,3	84,6
$CH_3\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}\overset{2}{C}H_3\text{-}\overset{1}{C}H=CH_2$	(1)	5,02	
	(2)	6,40	
	(4)	5,70	
(*E*)-$CH_3CH=C(CH_3)CO_2CH_3$	(α)	-	128,6
	((β)	6,73	136,4
$(CH_3)_2C=CHCO_2CH_3$	(α)	-	114,8
	(β)	5,62	155,9
Siklopenten		5,60	130,6
Siklohekzen		5,59	127,2
1,3-Siklopentadien		6,42	132,2
			132,8
1,3-Siklohekzadien		5,78	126,3
2-Siklopentenon	(α)	6,10	132,9
	(β)	7,71	164,2
2-Siklohekzenon	(α)	5,93	128,4
	(β)	6,88	149,8
ekso-Metilensiklohekzan	(=CH_2)	4,55	106,5
	(C=)	-	149,7
Allen	(=CH_2)	4,67	74,0
	(=C=)	-	213,0

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 3-10 Aromatikler (Tek Halkalı)

	^1H			^{13}C			
	o	m	p	i	o	m	p
$C_6H_5CH_3$	7,16	7,16	7,16	137,8	129,3	128,5	125,6
$C_6H_5CH=CH_2$	7,24	7,24	7,24	138,2	126,7	128,9	128,2
$C_6H_5SCH_3$	7,23	7,23	7,23	138,7	126,7	128,9	124,9
C_6H_5F	6,97	7,25	7,05	163,8	114,6	130,3	124,3
C_6H_5Cl	7,29	7,21	7,23	135,1	128,9	129,7	126,7
C_6H_5Br	7,49	7,14	7,24	123,3	132,0	130,9	127,7
C_6H_5OH	6,77	7,13	6,87	155,6	116,1	130,5	120,8
$C_6H_5OCH_3$	6,84	7,18	6,90	158,9	113,2	128,7	119,8
$C_6H_5O(CO)CH_3$	7,06	7,25	7,25	151,7	122,3	130,0	126,4
$C_6H_5(CO)CH_3$	7,91	7,45	7,45	136,6	128,4	128,4	131,6
$C_6H_5CO_2H$	8,07	7,41	7,47	130,6	130,0	128,5	133,6
$C_6H_5(CO)Cl$	8,10	7,43	7,57	134,5	131,3	129,9	136,1
C_6H_5CN	7,54	7,38	7,57	109,7	130,1	127,2	130,1
$C_6H_5NH_2$	6,52	7,03	6,63	147,9	116,3	130,0	119,2
$C_6H_5NO_2$	8,22	7,48	7,61	148,3	123,4	129,5	134,7

	^1H			^{13}C		
	α	β	9,10	α	β	9,10
Naftalin	7,81	7,46	-	128,81	126,1	-
Antresen	7,91	7,39	8,31	130,3	125,7	132,8
Furan	7,40	6,30	-	142,8	109,8	-
Tiyofen	7,19	7,04	-	125,6	127,4	-
Pirrol	6,68	6,22	-	118,4	108,0	
Piridin	6,99	8,50	-	150,2	123,9	

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

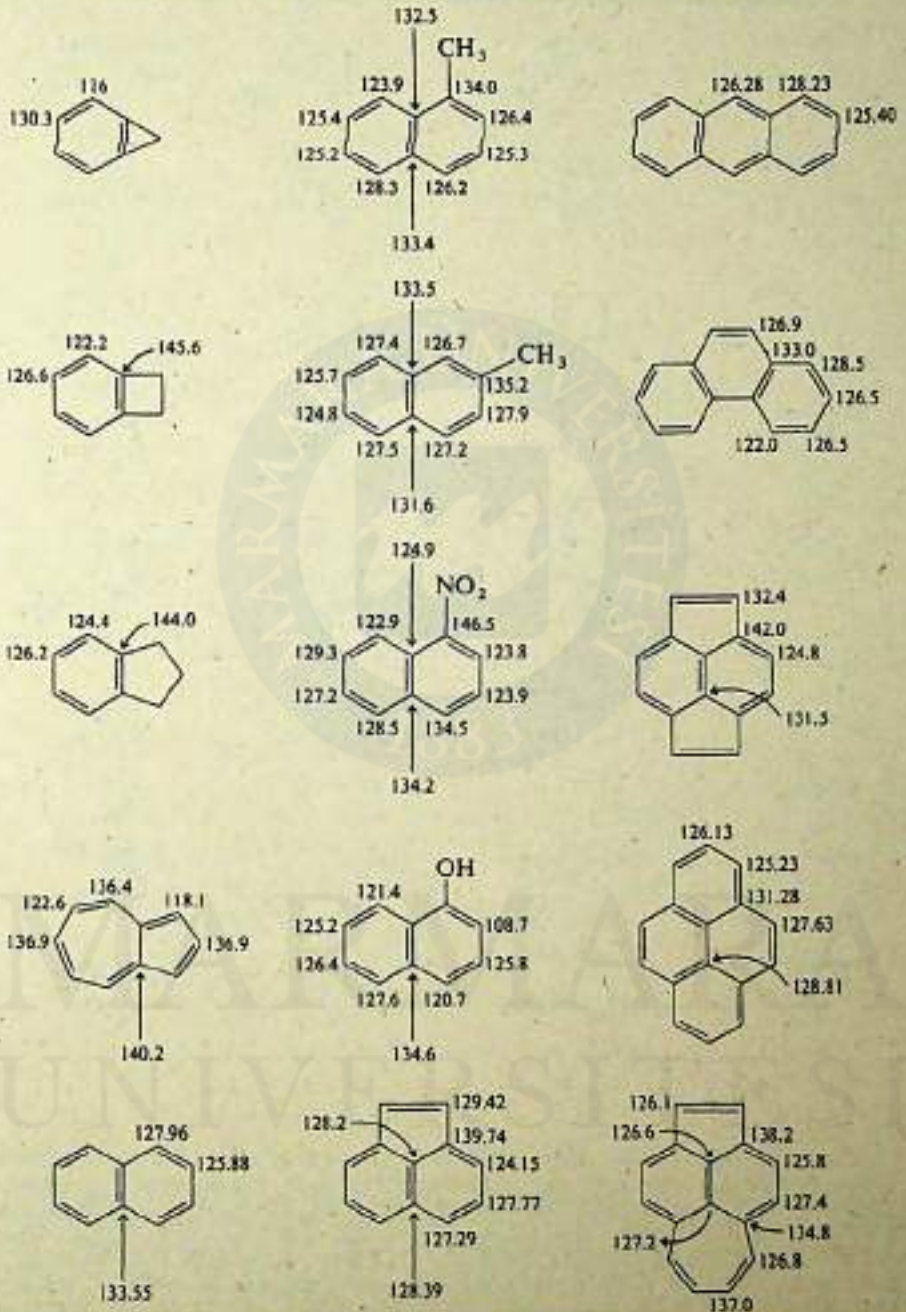
Çizelge 3 - 11 Karbonil Bileşikleri

	^1H (CH_3)	^1H (other)
$H(CO)CH_3$		9,80(HCO)
$H(CO)OCH_3$	3,79	8,05 (HCO)
$CH_3(CO)Cl$	2,67	
$CH_3(CO)OCH_2CH_3$	2,02(CH_3CO)	4,11(CH_2), 1,24(CH_3C)
$CH_3(CO)N(CH_3)_2$	2,10(CH_3CO)	6,94, 7,04 (CH_3N)
CH_3CO_2H	2,12	1,37 (HO)
$CH_3CO_2^-Na^+$		
$CH_3(CO)C_6H_5$	2,62	
$CH_3(CO)CH=CH_2$	2,32	5,8-6,4 ($CH=CH_2$)
$CH_3(CO)CH_3$	2,19	
Siklopentanon		1,9-2,3
Sikloheksanon		1,7-2,5
2-Siklopentenon		6,10-7,71($CH=CH_2$)
2-Siklohekzenon		5,93-6,88($CH=CH_2$)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

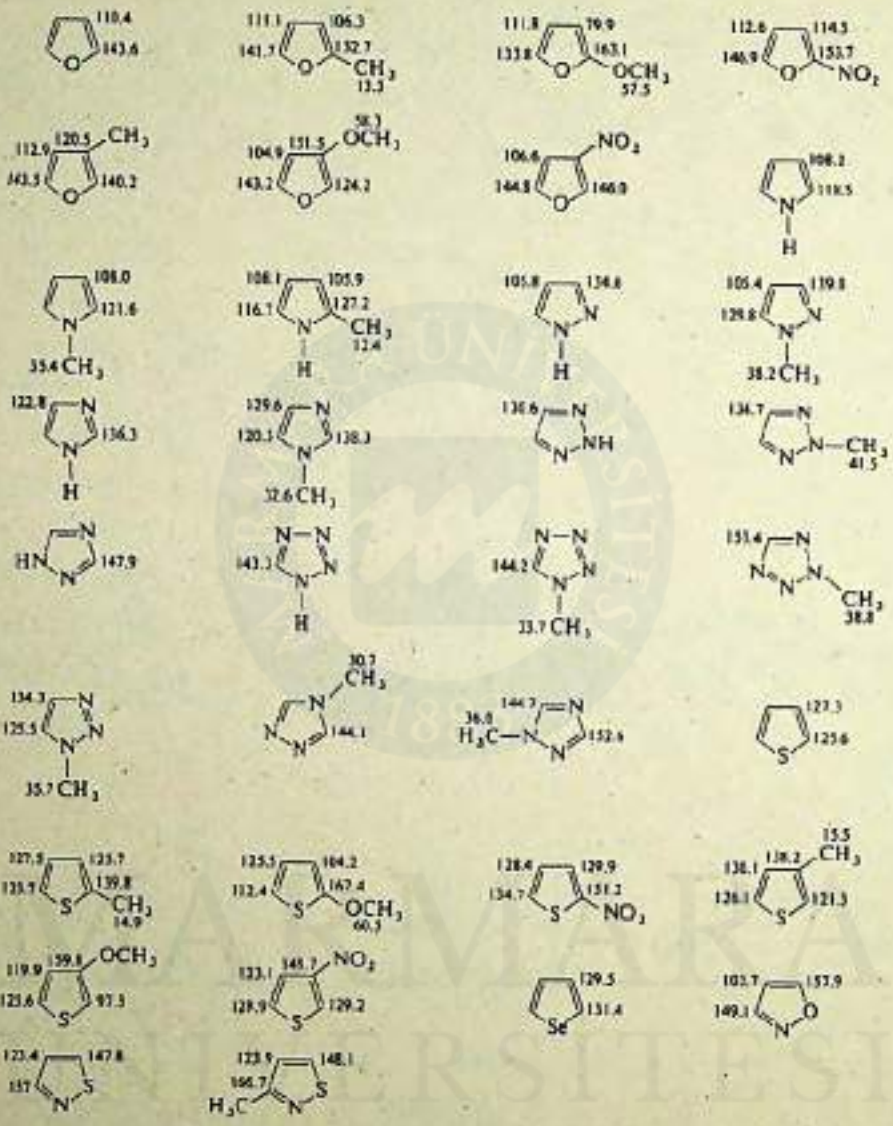
Çizelge 3.12 Polinükleer Aromatiklerin ^{13}C Kimyasal Kaymaları[a]



[a]T.D. Alger, D.M. Grant, and E.G. Paul, J. Am. Chem. Soc. 88, 5397 (1966); P.E. Hanson, Org. Magn. Resonance **12**, 109 (1979); B.M. Trost and W.B. Herdle, J.Am.Chem. Soc. **98**, 4080 (1976); S. Gronointz, I.Johnson, and A.-B. Hornfeldt, Chem. Scr. **7**, 76 (1975); ibid. **7**, 211 (1975); M.T.W. Hearn, Aust. J. Chem. **29**, 107 (1976); F. Fringuelli, S. Gronowitz, A.-B. Hornfeldt, I.Johnson, and A. Taticchi, Acta Chem. Scand. B **28**, 125 (1974).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

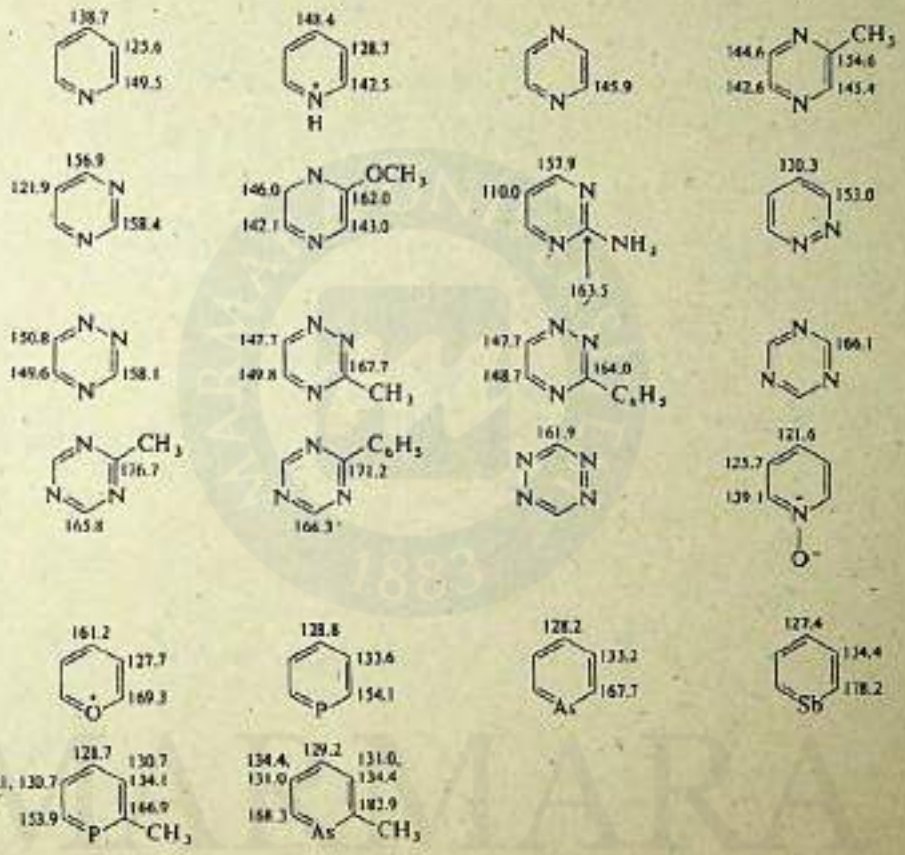
Çizelge 3.13 Beşhalkalı Heterosikliklerin ^{13}C-Kayması[a]



[a] V.Formacek, L.Desneyer, H.P. Kellerhals, and J.T. Clerc, ^{13}C Data Bank, Vol. 1,Copyright Bruker-Physik, Karlsruhe (1976); F.Fringuelli, S.Gronowitz, A.-B Hornfeldt, L.Johnson, and A. Taticchi, Acta Chem.Scand. **28B**, 175 (1974); R.E. Wasylishen, T.R.Clem, and E.D.Becker, Can.J.Chem. **53**, 696 (1975); R.Faure, A.Assaf, E-J. Vincent, and J.-P.Aune, J.Chim. Phys. 75, 727 (1978); N.Plavac, 1.W.J.Still, M.S. Chauhan, and D.M. McKinnon, Can. J.Chem. 53, 836 (1975); J.Gainer, G.A. Howarth, W. Hoyle, and W.M. Roberts, Org. Magn. Resonance 8,226 (1976); M.Garreau, G.J. Martin, M.C.Martin, M.Morel, and C.Paulmier, Org. Magn. Resonance 6,648 (1974); J. Elguero, C.Marzin, and J.D. Roberts, J.Org. Chem. **39**, 357 (1974); S.Gronowitz, I.Johnson, and A.-B Hornfeldt, Chem.Scr. 7,76 (1975); ibid. 7,211 (1975); M.T.W. Hearn, Aust. J.Chem. **29**, 107 (1976); F.Fringueli, S.Gronowitz, A.-B. Hornfeldt, L.Johnson, and A.Taticchi, Acta Chem. Scand. B **28**, 125 (1974).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

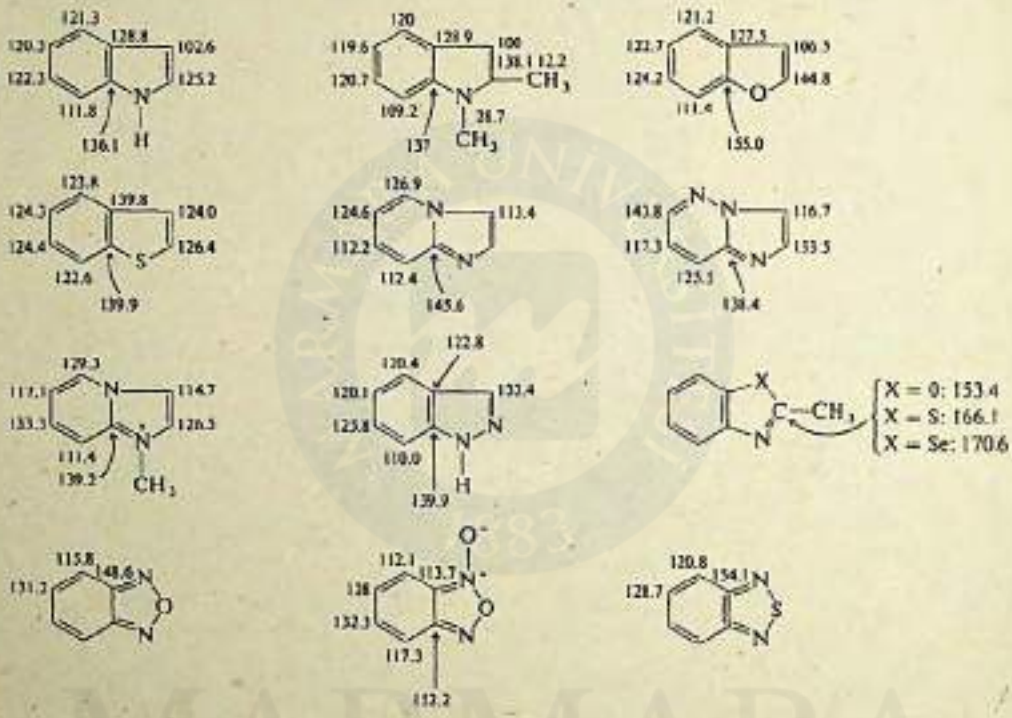
Çizelge 3.14 Altıhalkalı Heterosikliklerin ^{13}C Kimyasal Kayması [a]



[a] V.Formacek, L.Desnoyer, L.Desnoyer, H.P. Kellerhals, and J.T. Clerc, 13C Data Bank, Vol. 1,Copyright Bruker-Physik, Karlsruhe (1976); C.J. Turner and G.W.H. Cheeseman, Org. Magn. Resonance 6,663 (1974); A.T. Balaban and V. Wray, Org.Magn. Resonance 9,16 (1977); J.Riaud, M.Th.Chenon, and N.Lumbroso-Bader, J.Am.Chem.Soc.99, 6838 (1977);A.J.Ashe, III;R.R.Sharp, and J.W. Tolan, J.Am.Chem.Soc. 98, 5451 (1976); J.Riaud, M.Th.Chenon, and N.Lumbroso-Bader, Tetrahedron Lett. 3123 (1974); C.J. Turner and G.W.H. Cheeseman, Org. Magn. Resonance 8,357 (1976); R.J. Pugmire and D.M. Grant, J.Am.Chem. Soc. 90, 697 (1968); W.Adam, A.Grimison, and G.Rodriguez, J.Chem. Phys. 50, 645 (1969); P.Van de Weijer and C.Mohan, Org. Magn. Resonance 9,53 (1977); S.Braun and G.Frey, Org. Magn. Resonance 7, 194 (1975).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 3.15 Polisiklik Heterosikliklerin ^{13}C kimyasal kaymaları[a]



[a]U.Ewers, H.Gunther, and L.Jaenicke, Angew.Chem. **87**, 356 (1975); J.P.Geerts, A.Nagel, and H.C. Van der Plas, Org. Magn. Resonance **8**,607 (1976); R.J. Pugmire, J.C. Smith. D.M. Grant, B.Stanovnik, and M.Tisler, J. Heterocycl. Chem. **13**, 1057 (1976); E. Dradi and G.Gatti, J.Am.Chem. Soc. **97**, 5472 (1975). J. Elguero, A.Fruchier, and M. del Camen Pardo, Can. J. Chem. **54**, 1329 (1976); A.Fruchier, E. Alcade, and J. Elguero, Org.Magn. Resonance **9**,235 (1977); R.J.Pugmire, D.M.Grant, L.B. Townsend, and R.K. Robins, J.Am.Chem.Soc. **95**, 2791 (1973); S.Florea, W.Kimpenhaus, and V.Farcasan, Org.Magn. Resonance **9**, 133 (1977); S.N.Sawhney and D.W. Boykin, J.Org.Chem. **44**, 1136 (1974); D.M.Grant and R.J. Pugmire, J.Am. Chem.Soc.**93**, 1880, (1971); D.M.Grant, R.J. Pugmire, M.J.Robins, and R.K.Robins, J.Am.Chem.Soc., **93**, 1887 (1971); **92**,2386 (1970); J.A. Su, E.Siew, E.V.Brown, and S.L.Smith, Org.Magn.Resonance **10**, 122 (1977); ibid. **11**, 565 (1978); L.Yavari and F.A.L. Anet, Org.Magn.Resonance, **8**, 158 (1976); S.Gronowitz, I.Johnson, and A.Bugge, Acta Chem.Scand. **30B**, 417 (1976).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 3.16 Polisiklik Heterosikliklerin ^{13}C Kimyasal Kaymaları[a]

(a) Ketonlar



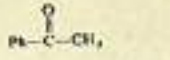
205.2



208.8



115.1



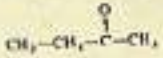
196.9



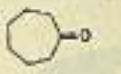
210.3



208.1



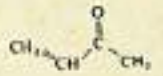
207.2



211.7



197.1



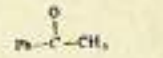
198.1



215.9



203.8



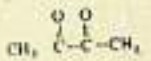
196.9



216.2



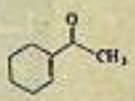
194.8



198.6



215.3



198.3



208.2



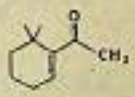
219.4



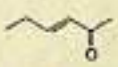
213.9



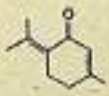
216.7



206.4



196.5

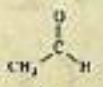


190.2

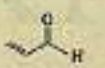


205.3

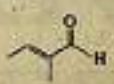
(b) Aldehidler



200.5



193.3



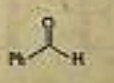
193.7



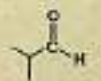
202.7



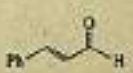
192.3



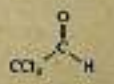
190.7



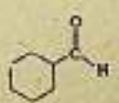
204.9



192.7



175.9

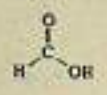


202.7

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(Çizelge 3.16/1)

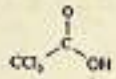
(c) Karboksilik asitler



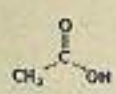
166.7



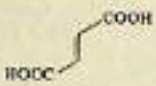
167.1



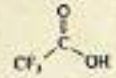
168.0



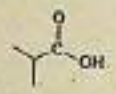
177.3



166.6



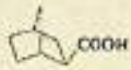
166.0



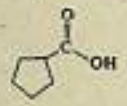
184.8



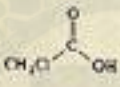
173.5



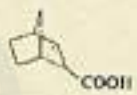
181.4



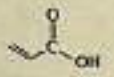
180.7



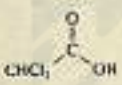
174.7



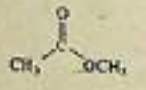
180.5



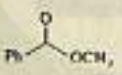
173.2



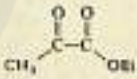
170.6



171.0

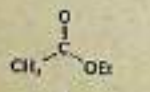


167.0

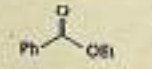


161.6

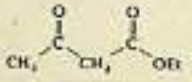
(d) Karboksilik ester ve laktonlar



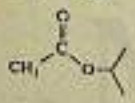
170.3



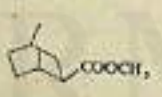
164.9



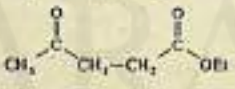
167.7



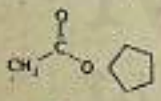
169.8



175.7



173.9



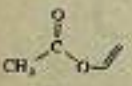
169.9



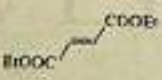
174.6



171.2



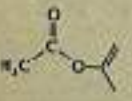
167.7



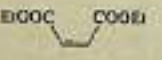
163.3



178.0



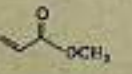
168.9



164.6

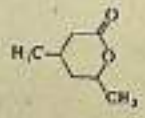


175.2

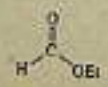


164.5

EtOOCCH2–CH2–COOEt
170.3



169.8

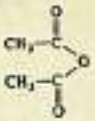
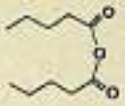
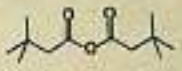
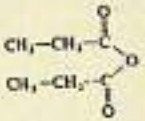
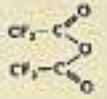
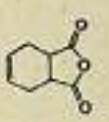
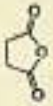
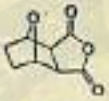
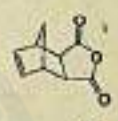
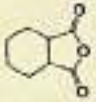


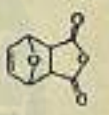
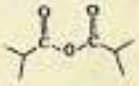
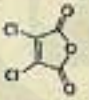
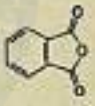
160.7

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(Çizelge 3.16/2)

(e) Karboksilik asit anhidridleri


167.3

169.6

174.0

170.8

151.5

175.3

171.1

172.9

172.4

174.0

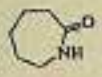
165.9

171.7

172.8

158.6

163.6

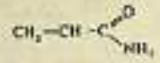
(f) Karboksilik asit halojenürleri

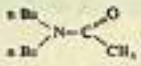
CH_3COCl	170.5	CH_3CH_2COCl	174.5	$ClCH_2COCl$	169.7
CH_3COBr	166.5	$(CH_2CH_2COCl)_2$	174.3	$Cl_2CHCOCl$	166.2
CH_3COI	159.8	$PhCOCl$	168.7	Cl_3CCOCl	163.5

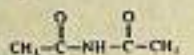
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

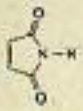
(Çizelge 3.16'3)

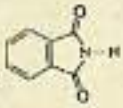

178.6

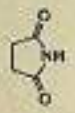

177.2


169.1

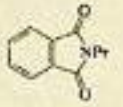

171.3

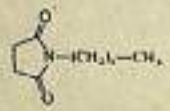

172.3

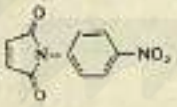

169.7

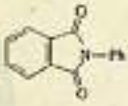

179.1

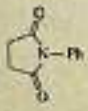

170.8

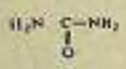

168.5


177.5

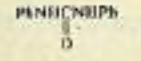

170.0


167.7


177.9


161.1

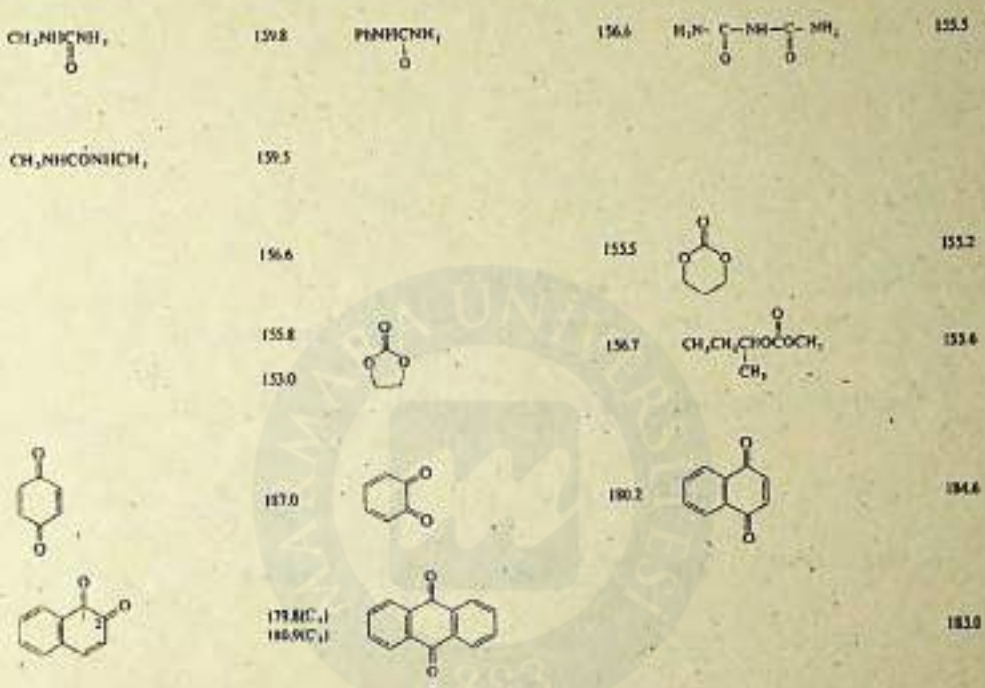

164.8


152.6

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

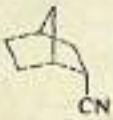
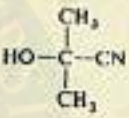
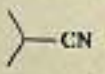
(Çizelge 3.16/4)



[a]L.M. Jackman and D.P. Kelley, J.Chem. Soc., (B), 102, (1970) E.V.Dehmlow, R.Zeisberg, and S.S. Dehlmow, Org. Magn. Resonance 7,416 (1975); D.H. Marr and J.B. Stothers, Can. J. Chem. 43, 596 (1965); F.J. Weigert and J.D. Roberts, J.Am.Chem. Soc. 92, 1338, 1347 (1970); E. Lippmaa, T.Pehk, J.Paasivirta, N.Belikova, and A. Plate, Org.Magn.Resonance 2,581 (1970); J.B. Stothers and P.C.Lauterbur, Can. J.Chem. 42, 1563 (1964); J.B.Grutzner, M.Jautelat, J.B.Dence, R.A.Smith, and J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. 92, 7107; J.B.Stothers and C.T. Tan, Can. J.Chem. 53, 581 (1975); R.Bicker, H.Kessler, A.Steigel, and G.Zimmermann Chem.Ber. 111, 3215, (1978); F.J.Keer, A.J. de Hoog, and C Altona, Recl.Trav.Chim. Pays-Bas 94, 75 (1975); F.J.Keer and C.Altona, ibid. 75, 127 (1975); S.Berger and A.Ricker, Tetrahedron 28, 3123 (1972); Chem.Ber. 109, 3252 (1976); G.Hafle, Tetrahedron 32, 1431 (1976); M.Christl, H.J. Reich, and J.D. Roberts, J.Am.Chem.Soc. 93, 3463 (1971); S.W. Pelletier, Z.Djarmati, and C.Pape, Tetrahedron 32, 995 (1976); P.A.Couperus, A.D.H. Clague, and J.P.C.M. Van Dongen, Org. Magn.Resonance 11, 590 (1978); I.A.McDonald, T.J.Simpson, and A.F.Sierakowski, Aus. J.Chem. 30, 1727 (1977); A.Arnone, G.Fronza,R. Mondelli, and J.St.Pyrek, J.Magn.Resonance 28, 69 (1977); W.Stadeli, R.Hollenstein, and W. Von Philpsborn, Helv.Chim. Acta 60, 948 (1977); G.C.Levy and G.L.Nelson, J.Am.ChemSoc. 94, 4897 (1972); R.Buchi and E.Pretsch, Helv.Chim.Acta 58, 1573 (1975; G.Severin-Ricca, P.Manitto, D.Monti,and E.W.Randall,Gazz.Chim.Ital. 105, 1273) (1975); A.K.Bose and P.R. Srinivasan, Org. Magn. Resonance 12, 34 (1979); D.B. Bigley, C.Brown, and R.H. Weatherhead, J. Chem.Soc. Perkin. Trans. II, 701, (1976); G.L. Nelson, unpublished results; S. Combrisson, J.-P.Lautie, and M.Olomuczki, Bull.Soc.Chim. Fr.2769, (1975); L.F.Johnson and W.C.Jankowski, Carbon-13 Spectra, Wiley-Interscience, New York (1972); H.O. Kalinowski and H.Kessler, Org.Magn. Resonance 6, 305 (1974); M.P.Sihi and R.L.Lichter, J.Org.Chem. 44, 3017 (1979); A.R. Tarpley, Jr., and J.H. Goldstein, J.Am.Chem.Soc. 93, 3573 (1971); J.W. Triplett, G.A. Digenis, W.J.Layton, and S.L. Smith, Spectrosc. Lett. 10, 141 (1977); G.C.Levy, R.L. Lichthler, and G.L. Nelson, Carbon-13 NMR Spectroscopy, John Wiley and Sons, New York (1980).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

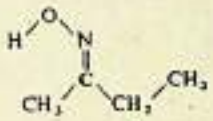
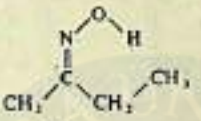
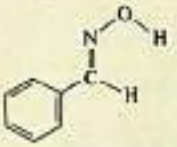
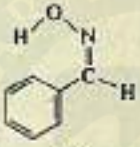
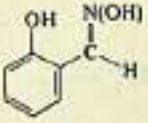
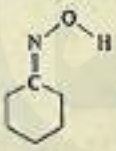
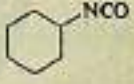
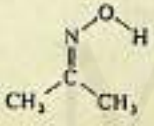
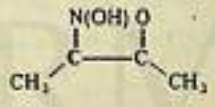
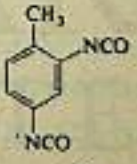
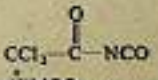
Çizelge 3.17 Nitril Bileşiklerinin ^{13}C Kimyasal Kayması

CH_3CN	117.7	EtO—CN	118.2		122.6
	117.5		114.4		
	117.6	Ph—CN	118.7	PhO—CH_2—CH_2—CN	118.4
	119.3	p-F—PhCN	114.1		123.5
	121.7		125.1		123.5
	118.0		121.5	$N(CH_2CN)_3$	115.1
	120.8		123.4		

[a]J.B.Grutzner, M.Jautelat, J.B.Dence, R.A. Smith, and J.D. Roberts, J.Am.Chem.Soc. **92**, 7107 (1970); L.F.Johnson and W.C. Jankowski, Carbon-13 Spectra, Wiley-Interscience, New York (1972); G.E. Maciel and D.A. Beatty, J. Phys.Chem. **69**, 3920 (1965); G.C.Levy, R.L.Lichthler, and G.L.Nelson, Carbon-13 NMR Spectroscopy, John Wiley and Sons, New York (1980).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 3.18 Oksim ve İzosiyanitlerin ^{13}C Kimyasal Kayması[a]

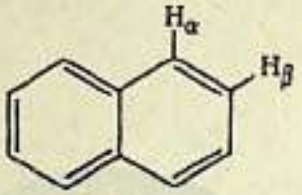
	159.2		158.7	CH_3NCO	121.4
	149.6		146.4	EtNCO	122.5
	152.4		159.4		123.6
	154.3		156.6	PhNCO	129.5
					125.0
					130.2
				$(K)NCO^-$	129.7

[a]N.Naulet, M.L.Filleux, G.J.Martin, and J.Pernet, Org.Magn.Resonance **7** (7), 326 (1975); S.Combrisson, J.-P. Lautie, and M.olomuczki, Bull.S.Chim.Fr. 2769 (1975); G.C.Levy and G.L.Nelson, J.Am.Chem.Soc. **94**, 4897 (1972); L.F.Johnson and W.C.Jankowski, Carbon-13 Spectra, Wiley-Interscience. New York (1972); G.E. Maciel and D.A. Beatty, J.Phys.chem. **69**, 3920 (1965); G.C.Levy, R.L. Lichther, and G.L.Nelson, Carbon-13 NMR Spectroscopy, John Wiley and Sons, New York. (1980).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

3-1 Naftalinin α mı yoksa β protonu mu daha düşük alanda rezonansa geçer? Her iki rezonans pozisyonlarını benzeninki ile karşılaştırın.



3-2 Seyreltik $CDCl_3$ içerisinde fenolün - OH protonun rezonansı δ 5.80 ve o-nitrofenolun rezonansı ise δ 10.67 dir. Nedenini açıklayınız.

3-3 Piridinin α-karbonu δ 150.2 de pirolun ki ise, s 118,4 de rezonansa geçmektedir. Açıklayınız.

3-4 Shoolery kuralını kullanarak aşağıdakilerin CH_2 protonunun beklenen rezonanslarını hesaplayınız.

a) CH_3CH_2I b) $NC - CH_2CH{=}CH_2$ c) $CH_3OCH_2C_6H_5$

d) $CH_3C{\equiv}CCH_2Br$

3-5 Bir brom ve iki metoksi yan grubu bulunan benzenin üç aromatik protonu vardır; δ 6.40, 6.46 ve 7.41. Bu üç grubun substitüsyon bağlantıları nasıl olmalıdır?

3-6 Aşağıdaki moleküller için ^{13}C pozisyonlarının beklenen değerlerini hesaplayınız.

a) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)_2$ b) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}HCH_3$

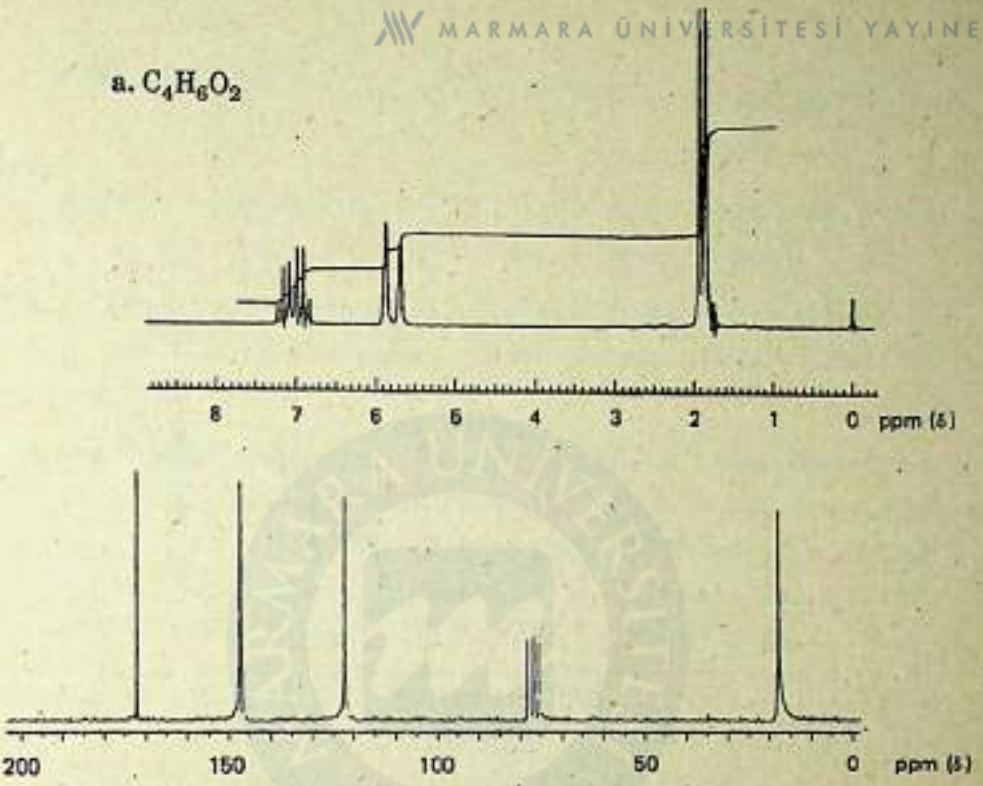
c) $ICH_2CH_2CH_2Br$ d) $(CH_3)_3CCN$

3-7 Aşağıdaki ^{13}C ve ^1H spektrumları verilmiş bileşiklerin molekül yapılarını çıkartın. (δ 78' deki üçlü pik 1/1/1 çözücü $CDCl_3$' ye aittir.)

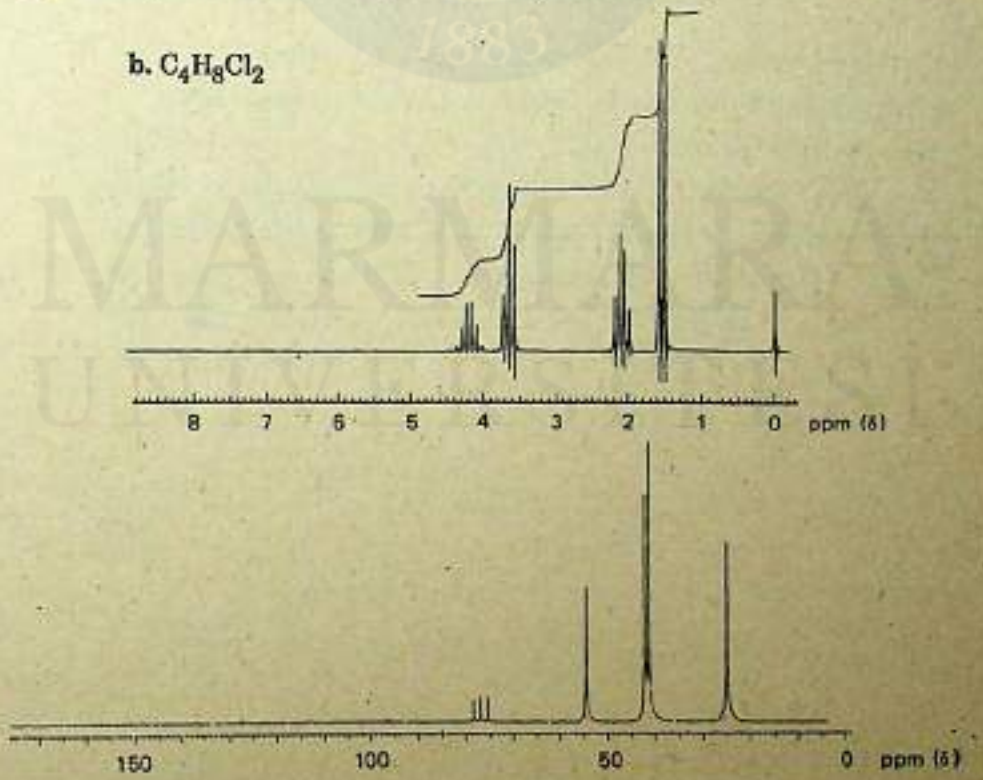
a) $C_4H_6D_2$ (proton spektrumundaki δ 12' deki birim integrali gösterilmemiştir.)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a. $C_4H_6O_2$

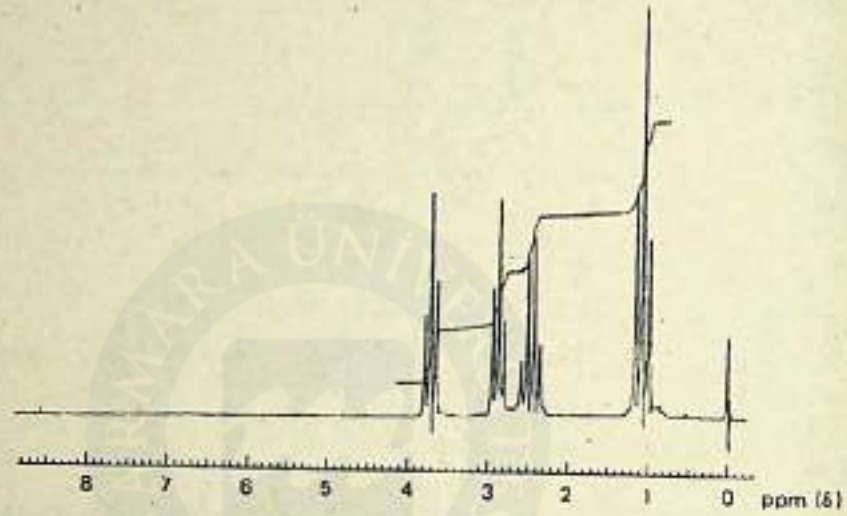


b. $C_4H_8Cl_2$



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c. C_5H_9OCl





MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

3. 1 Nükleer perdeleme (genel): Nuclear Magnetic Resonance, A Specialist Periodical Repot, The Chemical Society, London.

3. 2 Diamagnetik anizotropi: R.C. Haddon, Fortsch. Chem. Forsch. **16**, 105 (1971); C.W. Haigh, R.B Mallion, Progr. NMR Spectrosc. **13**, 303 (1979)

3. 3 Amrik Korrelasyonlar: C.Pascual, J.Meier, W. Simon, Helv. Chim. Acta, **49**, 164 (1966); S.W. Tobey J. Org. Chem. **34**, 1281 (1969); G.J. Martin and M.L. Martin, Progr. NMR spectrosc., **8**, 163 (1972). E.C. Friedrich, K.G Runkle, J.Chem. Educ. 61, 830 (1984) D.W. Brown, J. Chem. Educ. **62**, 209-12 (1985)

3. 4 Çözgen Etkileri: P.Laszlo, Progr. NMR Spectrosc. **3**, 231 (1967); J.Ronayne, D.H. Williams, Ann. Rev. NMR Spectrosc., **2**.83 (1969); J.Homer, Appl. Spectrosc. Rev., **9**,1 (1975)

3. 5 Karbon-13 NMR: R.J. Abraham, P. Loftus, "Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy: An Integraled Approach, Heyden London, 1978"; E. Breitmaier, W. Voelter, "Carbon-13 NMR Spectroscopy, 2 nd ed.; Verlag Chemie Weinheim, 1978; G.C. Levy, R.L. Lichter, G.L. Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2 nd ed. Wiley - Interscience, New York 1980"; Atta-ur, R. "Nuclear Magnetic Resonance, Basic Principles Springer-Verlag New York (1986)"

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM 4

EŞLEŞME SABİTİ

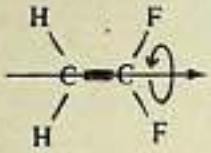
4.1. Eşitlik ve İkinci-Dereceden Spektrumlar

Bölüm 2' de tanımlandığı gibi, eğer bütün spektrumlar birinci dereceden olsaydı, eşleşme sabitlerini elde etmek kolay bir iş olabilirdi. Bir spektrumun birinci dereceden olabilmesi için eşleşmiş iki nükleusun kimyasal kayma farkı ($\Delta\nu$), onların eşleşme sabitinden yaklaşık 10 defa daha büyük olması gerekirdi ($\Delta\nu/J > 10$). O zaman eşleşme sabiti direkt olarak pik aralıklarından okunabilirdi. Fakat, özellikle protonlarda ve düşük alanlarda, kimyasal kayma farklılıkları genellikle çok küçük olduğundan, ikinci derece etkisi gözlenmektedir. Bunlar, pik şiddetlerinin binom açılımına uymaması, aradaki mesafelerin eşleşme sabitlerine karşılık gelmemesi ve fazladan piklerin gözükmesi şeklinde ortaya çıkarlar. Örneğin AX (birinci derece) yarılma modeli AB' ye giderken (ikinci derece) içteki çift piklerin şiddeti büyürken, dıştaki piklerin şiddeti küçülür (Şekil 4.1). Bu örnekte olduğu gibi, spektrumun merkezindeki pikin yüksekliği maksimuma ulaşırken dıştaki piklerde azalmalar görülür. Böylece ikinci derece çoklu pikin, eşleştiği pike doğru dayandığı gözlenir.

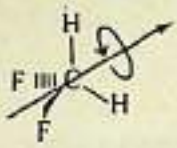
Bir spektrumun birinci dereceden olabilmesi için, kimyasal olarak eşit olan bütün nükleusların magnetik olarak da eşit olmaları gerekir. Bu terimleri tanımlamak için, moleküler simetrinin, spektral karakteristiklerine olan etkisinin kapsamlı bir şekilde incelenmesi gerekir. Ondan sonra birinci ve ikinci derece spektrumların tartışılması tamamlanır.

Molekül bir simetri işlemi ile değiştirilebilirse, bu nükleuslar kimyasal olarak eşittirler. Örneğin, 1,1- difloroetanın (4-1) iki protonu veya difluorometanın (4-2) iki protonu 180° lik döndürme ile yerdeğiştirilebilirler. Döndürme simetrisi ile yeri değiştirilebilen nükleuslara **homotopik** denir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

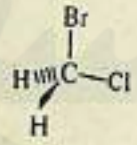


4-1



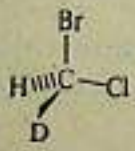
4-2

Eğer rotasyonel (dönme) simetri ekseni yoksa ve nükleus düzlem simetri elemanı gibi diğer simetri işlemi ile ilgili ise bunlara **enantiotopik** denir (4-3). Bromoklorometanın protonları kimyasal olarak eşittirler ve enantiotopiktirler, çünkü C, Br ve Cl düzlemini içine alan simetri düzlemine sahiptirler.

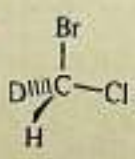


4-3

Bu moleküller için enantiotopik sözcüğü kullanılmıştır; çünkü bu hidrojenlerden birinin, döteryum veya başka bir atom ile değiştirilmesi enantiomeri verir (4-3a ve 4-3b). Bu şekilde muamele edilen homotopik moleküller tekrar aynı molekülleri verirler (ayna görüntüleri ile çakışırlar). Enantiotopik veya homotopik protonların aynı karbonda olmaları gerekmez. Böylece siklopropendeki alkenik protonlar (4-4) homotopik, fakat 3-metilsiklopropendeki (4-5) protonlar enantiotopiktir.

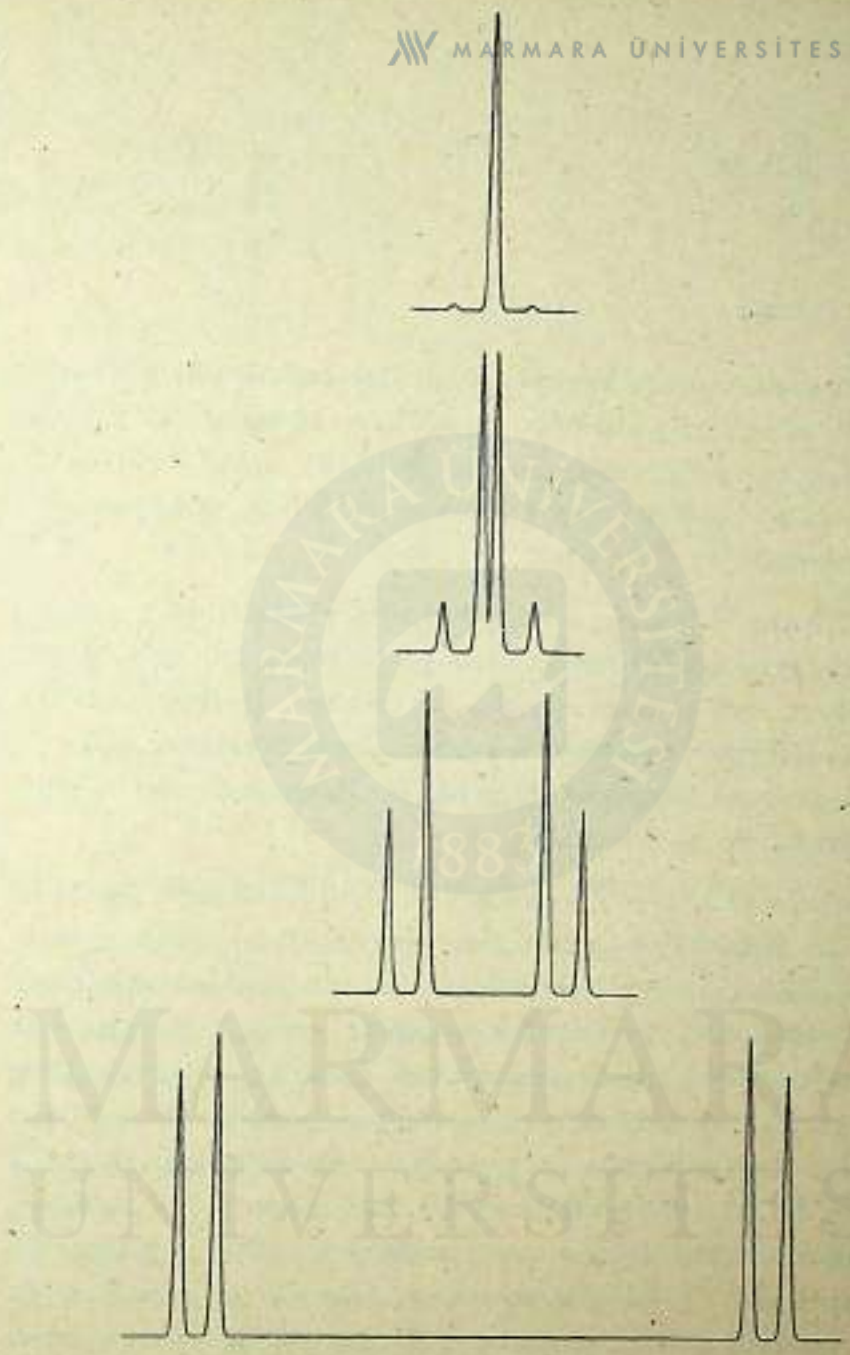


4-3a



4-3b

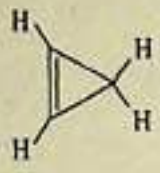
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



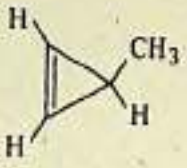
Şekil 4.1 $\Delta\nu/J$ değerleri 0,4 (üst), 1,0, 4,0 ve 15,0 olan iki spinli spektrum.

Optikçe aktif çözücüler ve enzimler tarafından yaratılan ortamlarda bulunmama halinde, iki enantiotopik nükleus aynı kimyasal özelliklere sahiptir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



4-4



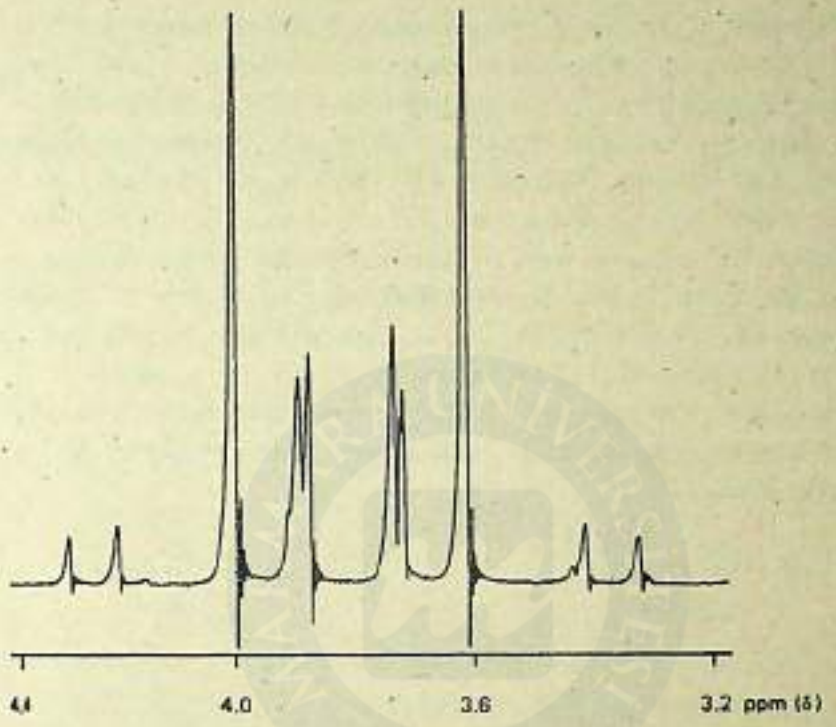
4-5

Dış simetrisi değiştirilmiş bu şartlardaki enantiotopik nükleuslar kimyasal olarak eşit olmazlar ve NMR spektrumlarında eşleşme gösterirler. Bu tip nükleusların asitlik gibi bazı kimyasal özellikleri de farklıdır. (4-4 ve 4-5' de sırası ile halka protonları A_2X_2 ve AX_2 terimleri ile gösterilirler).

Kimyasal olarak eşit olan bir grup nükleus, eğer molekül içerisinde, grup dışında verilen herhangi bir nükleus ile eşit eşleşme gösterirlerse, bunlar magnetik olarakta eşittirler. Difloremetandaki (4-2) iki proton da magnetik olarak eşittir. Çünkü bunlar her iki flor ile de aynı eşleşmeyi gösterirler. Aynı şekilde siklopropenin (4-4) alkenik protonları da magnetik olarak eşittir.

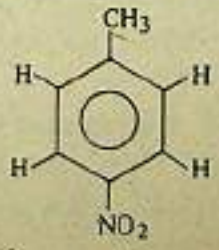
Diğer atomlarla eşit derecede eşleşmeyen nükleuslar kimyasal olarak eşit olsalar bile magnetik olarak eşit değildirler. 1,1-Difloroeten (4-1) magnetik eşitsizliğe klasik bir örnektir. Kimyasal olarak eşit olan bu iki proton verilen florla aynı eşleşmeyi göstermediğinden magnetik olarak farklıdırlar. Üstteki hidrojen üstteki florla, J_{cis} eşleşmesi, alttaki proton üstteki (aynı) florla J_{trans} eşleşmesi yaparlar. Bu şekildeki eşleşmeler AA'XX' harfleri ile gösterilirler. Bu da A nükleusunun X nükleusu ile iki değişik eşleşmesi olduğunu gösterir J_{AX} , ve $J_{AX'}$, Magnetik olarak eşit olmayan herhangi bir spin sistemi ikinci dereceden bir eşleşme gösterir. Buna ek olarak, mümkün olan en yüksek alanda ikinci derece olarak kalır, çünkü bu özellik yalnızca simetri durumunun bir sonucudur. AA'XX' nün AA' kısmı on tane pik içerir (Şekil 4-2). Halbuki birinci derece A_2X_2 spektrumunda sadece üç tane pik vardır. İkinci derece spektrumları Kısım 4-7 ve 4-8' de daha kapsamlı olarak tartışılacaktır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

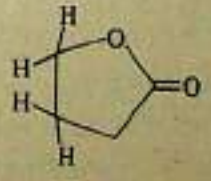


Şekil 4-2 90 MHz'de $CDCl_3$ içerisinde 1,1- difloroetenin proton spektrumu

Böylece bir spektrumun birinci dereceden olabilmesi için, $\Delta\nu/J$ değerinin 10 ' dan büyük olması ve kimyasal olarak eşit olan bir grup nükleusun bütün üyelerinin magnetik olarak da eşit olması gerekir. *p*-Nitrotoluen (4-6) ' nin bütün protonları bu testleri geçemezler. Metil grubuna orto- olan iki protonun, nitroya orto olan aşağıda soldaki protonla değişik eşleşmeleri vardır (J_{orto}, J_{para}). Kimyasal kaymalar çok yakın olduğundan, bu spin sistemine AA'XX' yerine AA'BB' denilir. Bütirolaktonda (4-7) oksijene komşu olan protonlar, yandaki protonlarla farklı eşleştiklerinden magnetik olarak eşit değildirler (J_{cis}, J_{trans}).



4-6



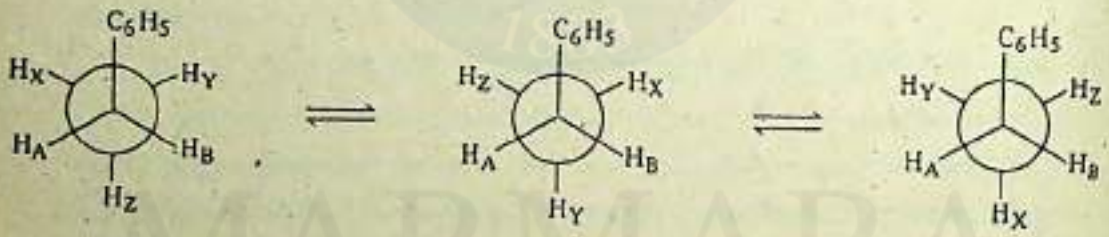
4-7

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Magnetik olarak eşit olan nükleuslar kimyasal olarakta eşit olmalıdır ve böylece aynı kimyasal kaymaya sahip olurlar. Bu protonlara **izokronus** denir. Her ne kadar kimyasal eşitsizlik çok belirgin ise de, göreceli olarak zor farkedilen bir sınır olabilir mi? Etilbenzenin metilen protonları (4-8) ve onun β-bromo - β-kloro türevlerini (4-9) düşünelim. **4-8a** ' nın Newman projeksiyonu kimyasal olarak eşit H_A ve H_B protonlarını gösterirler ve bunlar simetri düzleminden dolayı enantiotopiktirler. **4-8a** ' da H_A ve H_B' nin H_X ile değişik eşleşmeleri varsa da, ortalamada magnetik olarak eşittirler. C-C bağının hızlı dönmesi, H_A ve H_B protonlarının yerini değiştirdiğinden, ortalama bir eşleşme sabiti gösterirler. Eğer metilen ile metil protonları arasındaki kimyasal kayma yeterince büyük ise, spektrumun alifatik kısmı tamamen birinci dereceden olabilir, A_2X_3.

$C_6H_5—CH_2—CH_3$ **4-8**

$C_6H_5—CH_2—CHBrCl$ **4-9**

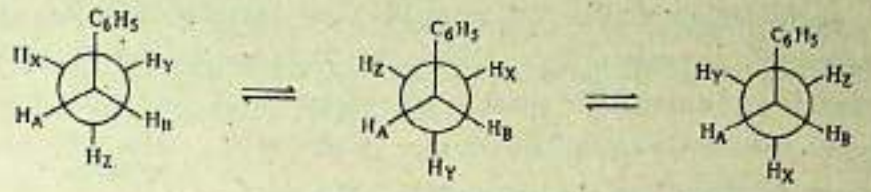


4-8a **4-8b** **4-8c**

4-9 un Newman projeksiyonu bunun tersi bir durum verir. **4-9a**, **4-9b** ve **4-9c** de rotomerlerin herbiri farklı olduğu halde 4-8' in rotomerleri aynıdır. Her üç molekülde de H_A ve H_B protonları simetri operasyonu ile ilgili değildirler. Hatta hızlı C-C bağı rotasyonu bile, H_A ve H_B ' nın farklı kimyasal kayma ve eşleşme sabiti değerlerine sahip olmasını önleyemez. Bu spin sistemi ABX şeklinde ifade edilir.

4-9 daki AB protonları ile örneklendirilmiş, eşit olmayan bu özel protonlara diastereotopik denir. **4-9** Molekülünde H_A ' nın döteryumla değiştirilmesi bir diastereomer olan **4-9d** ' yi, HB ' nin döteryumla değiştirilmesi ise enantiomer **4-9e** ' yi verir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

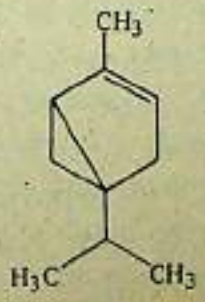


4-9a 4-9b 4-9c

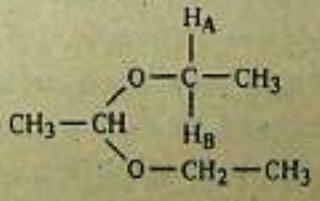


4-9d 4-9e

Döteryumun eklenmesi, molekülde daha önce var olan kiral merkeze (-CHClBr) bir yenisini eklediği için, molekül diastereomer olur. Genel olarak, molekül içerisinde başka bir yerde olsa bile metilen gruplarının protonları diastereotopiktir. Bununla beraber, rastlantı sonucu dejenere seviyelerle ($\Delta\nu=0$), sık sık karşılaşılır. Diastereotopik protonlar spektrumda eşit gözükürler. Bazı durumlarda molekül içi işlemlerle diastereotopik gruplar yer değiştirilebilir ve ortalamada bu protonlar enantiotopik hale gelirler. Eğer bir kiral merkez varsa, izopropil grubundaki metil grupları diastereotopik olabilirler. Örneğin α-thujen (4-10)' nin metil karbonları ve protonları çift rezonans verirler. Metilen protonlarının diastereotopik olabilmesi için, molekülün bir kiral merkezinin olması gerekir.



4-10

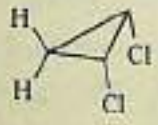


4-11

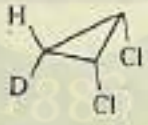
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Asetaldehidin dietilasetalları (4-11) kiral merkezi olmadığı halde diastereotopik protonları (H_A ve H_B) vardır. Bu iki protonu kendileri ile yer değiştiren herhangi bir simetri operasyonu yoktur. H_A' nın yerine döteryum yerleştirilmesi iki kiral merkez yaratır ve yeni molekül H_B'nin döteryumla değiştirilmiş şeklinin diastereomeri olur.

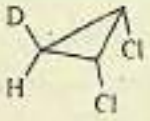
Diastereomerik terimi, çok geniş anlamda kullanılabilir, çünkü enantiomer olmayan, geometrik izomerleri de içeren stereoizomerlere diastereomerler denir. Bu nedenden dolayı *cis*-1,2-dikloro siklopropanın (4-12) metilen protonları diastreotopiktir çünkü 4-12a ve 4-12b diastereomerlerdir. Sabitleştirilmiş (halkanın bir formundan öbür forma geçişi durdurulmuş) siklohekzanın tek karbonu üzerindeki aksial (dikey) ve ekvatoryal (yatay) protonları diaseterotopiktir.



4-12



4-12a



4-12b

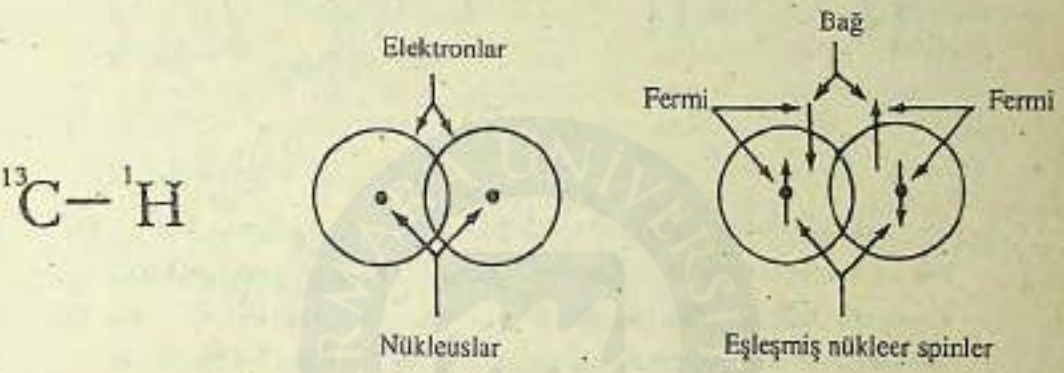
4-2 İşaretler ve Mekanizmalar : Tek Bağ Eşleşmesi

Bölüm 2' de tanımlandığı gibi spin-spin eşleşmesi, nükleer spin bilgilerinin bir nükleustan diğerine elektron bulutları aracılığıyla aktarılması ile ortaya çıkar. İşin gerçeği, bu işin nasıl meydana geldiğini kavramak zor olabilir. Bunu açıklayan bir kaç mekanizma vardır, ama yaygın olarak kabul edileni Fermi temas mekanizmasıdır. Bu modele göre, X-Y bağındaki (hem X hem de Y magnetiktir) bir elektron, uzayda, aynı noktada, X olabilir, belirli bir zaman harcar. Elektron ve nükleus, o zaman, temas halindedir. Eğer X nükleusunun spini $I_z = +1/2$ ise, elektronunki bunun tersi olmalıdır (-1/2), o zaman iki spin, aynı anda aynı yeri işgal eder. Aynı yolla, nükleer spin elektron spinini polarlaştırır. Buna karşılık X-Y orbitalindeki bu elektronun ortağı diğer bir elektron daha vardır ki, eğer birincinin spini -1/2 ise, bu ikinci elektronun spininin +1/2 olması gerekir. Bu ikinci elektron (+1/2) Y nükleusunda, eğer spini -1/2 ise, uzayda aynı noktada bulunabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Diyagram 4-1 ' de bir ^{13}C-^{1}H eşleşmesi için gösterilen, X nükleusunun spini +1/2 ise, Y (-1/2) spinini biraz daha fazla tercih edecektir. Spin bilgileri, bağ elektronlarıyla taşınacağından, moleküler dönme ile temas teriminin ortalaması sıfırlanmayacaktır.

Diyagram 4-1

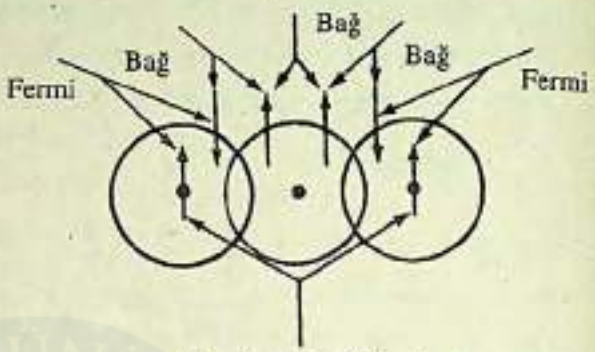


Eğer yukardaki tercih edilen modeldeki gibi, bu iki eşleşmiş spin ters yönde iseler, genel kurallara göre bu eşleşmenin sabiti, J, pozitif olur. Eğer bu eşleşmiş spinlerin yönleri, yukarıdakinin tersine, parelel iseler o zaman, eşleşme sabitinin işareti negatif olur. Buna bir örnek olarak X-Y-Z parçaasındaki X ve Z eşleşmeleri, yani H-C-H ' deki iki bağ eşleşmesi verilebilir.

Eğer X nükleusu +1/2 ' ise, X-Y bağındaki bir elektronun uzaydaki, aynı noktadaki spini -1/2 ' dir. Aynı zamanda bu elektron spininin eşleştiği aynı bağda bulunan ikinci elektronun spini de +1/2 olmalıdır. Bu elektron Y nükleusunun etrafındaki yörüngede kalır. Hund kuralına göre Y etrafında bulunan benzer bir orbitaldaki elektron, tercihen aynı spine (+1/2) sahiptir. Bundan dolayı X-Y bağında bulunan elektron Y-Z bağında bulunan bir elektronu polarlaştırır. Y-Z bağında bulunan diğer elektron da ters spine sahip olmahdır (+1/2). Böylece +1/2 ' X nükleusu +1/2 Z nükleusunu tercih eder. Bu spin polarlaşması Diyagram 4-2 ' de H-C-H grubu için özetlenmiştir. Böylece eğer X ve Z ' nin spinleri paralel ise daha kararlı ve kurallara göre negatif eşleşme sabitine sahiptirler. Ortadaki Y nükleusu (H-C-H) bu işe hiç karışmaz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Diyagram 4-2



H—C—H

Zıt eşleşmiş nükleuslar

Dirac vektör modeli denilen bu kalitatif tartışmanın her ne kadar, çok az kuramsal teorik temeli, ve birçok harici durumları bulunsa da, kavrama bakımından özellikle çok yararlıdır. Gerçekten iki bağlı eşleşmelerin bir çoğunun işaretleri negatiftir. Eğer bu model W-X-Y-Z gibi üç bağ üzerinde incelenip W-X-Y-Z yoluyla üç bağa uygulanırsa, Hund kuralının iki defa uygulanmasından pozitif işaret çıkacağı tahmin edilir.

Genel olarak, tek sayıda bağlar yoluyla eşleşmelerin işaretlerinin pozitif, çift sayıda bağlarla yapılanların işaretlerinin negatif olduğu beklenir.

Yüksek ayırımlı NMR spektrumları eşleşme sabitinin mutlak işaretine bağlı değildir. Bir spin sisteminde her eşleşme sabitinin işaretinin, tersine çevrilmesi aynı spektrumu verir. Bununla beraber bir çok spektrum bileşen eşleşmelerinin göreceli işaretine bağlıdır. Örneğin ABX spektrumu, kısmi olarak J_{AB}, J_{AX} ve J_{BX} eşleşme sabitleri ile tespit edilir. Mutlak değerleri aynı kalsa bile, eğer J_{AX} ve J_{BX} pozitif işarete sahip iseler (her ikisi de negatif veya herikisi de pozitif) bu durumda değişik spektrumlar elde edilir.

Eşleşme sabitinin yaygın gösterilişi, eşleşen nükleusların sayısının sol üst tarafa, diğer bilgilerin de sağ alt köşeye veya parantez içine yazılması ile yapılanıdır. Örneğin, protonlar arasındaki iki bağlık (geminal) eşleşme $^{2}J_{H\text{-}C\text{-}H}$ veya $^{2}J_{(H\text{-}C\text{-}H)}$, karbon ve proton arasındaki üç bağlık eşleşme (vicinal) $^{3}J_{H\text{-}C\text{-}C\text{-}C}$ şeklinde gösterilir. Üç bağın ilerisindeki eşleşmelere uzun mesafeli eşleşmeler denir.

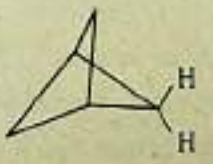
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Eğer ayrıştırıcı (decoupler) kullanılmazsa, ^{13}C spektrumu (^{13}C-^{1}H) bir bağ eşleşmesi verir. Aslında bu eşleşme çok önemli bilgileri sağlar ve birkaç temel prensibi örnekler. P yörüngesinin nükleusta bir simetri düzlemi olduğundan, sadece s-yörüngeleri Fermi temas mekanizmasına katkıda bulunurlar. Protonlar için, bütün elektronlar s yörüngesinde bulunur, fakat diğer nükleuslarda ise o yörüngenin s karakteri taşıyan kısmı, eşleşmeye katkıda bulunur. Sp^3 karbon atomuna bağlı olan bir protonun (%25 s karakteri), ^{1}J (^{13}C-^{1}H), eşleşme sabiti sp-hibrit yörüngesine bağlı olan bir protonun (%50 s-karakter) eşleşme sabitinin yarısı kadar olmalıdır. Alkenik eşleşmeler orta değerlerdedir. ^{1}J (^{13}C-^{1}H) değerleri, metan (sp^3), eten (sp^2), benzen (sp^2) ve etin (sp) için sırası ile 125, 157, 159 ve 249 Hz ' dir. Bu noktalar karbon yörüngelerinin s karakterlerinin yüzdeleri ile bir bağ eşleşmeleri arasındaki doğrusal ilişkileri tanımlar (Denklem 4-1)

$$\% S (C\text{-}H) = 0{,}2\ J (^{13}C\text{-}^{1}H) \qquad \textbf{(Denklem 4-1)}$$

Bu denklemin sıfır kesim noktasına ulaşması, Fermi temas modeli ile uyuşarak, s karakteri olmadığı zaman eşleşmenin de olmayacağını gösterir.

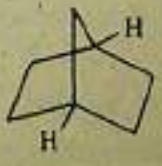
J-s ilgisi (Denklem 4-1) hibritleşme bilgisinin kaba bir verisi olarak kullanılabilir. Örneğin siklopropanın eşleşme sabiti (160 Hz) karbonun hidrojenle yapmış olduğu yörüngenin yaklaşık sp^2 hibritleşmesine sahip olduğunu gösterir. Hidrokarbonlar için ^{13}C-^{1}H eşleşme sabitlerinin varlığı, tüm sınır için 125-260 Hz, açık olarak, kısmi hibritleşmeye izin verebileceği gösterir. Aşağıda C-H bağları için s-karekteri ve eşleşme sabitleri verilmiştir. **4-13** ' de 144 Hz (% 29, $sp^{2.4}$), **4-14** kübanda 160 Hz (%32, sp^2), ve norbornan **4-15** ' de 179 Hz (% 36, $sp^{1.8}$) dir. Hernekadar J-s ilgisi hidrokarbonlar için çok iyi çalışsa da, onun polar moleküllere uygulanabilirliliği hakkında bazı sorular vardır.



4-13



4-14



4-15

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hibritleşme etkisine ek olarak etkin nükleer yükteki değişiklik eşleşme sabitini değiştirir. Bir nükleusun rezonans frekansının giromagnetik oranı ile orantılı olduğu gibi, iki nükleusun arasındaki eşleşme sabiti de giromagnetik oran sabitlerinin çarpımı ile orantılıdır; J (X-Y) α $\gamma_x \cdot \gamma_y$. Giromagnetik oran Denklem 2-3' le tanımlanmıştır. Böylece azot-15' in giromagnetik oranının çok küçük olmasından dolayı karbon-13 ile yapmış olduğu eşleşme, bunlara benzeyenlerden daha küçüktür. Bunun ötesinde γ (^{15}N) negatif, γ(^{13}C) pozitiftir, bundan dolayı hidrojenle azot-15' in yapmış olduğu eşleşme negatif işaretlidir. İşaretin negatif olması Dirac vektör modeline bir istisna oluşturmaz, fakat giromagnetik oranın negatif işarete sahip olduğunu yansıtır.

^{15}N-^{1}H eşleşme sabiti ve azot yörüngesinin hidrojenle hibritleşmesi arasında geliştirilen J-s ilgisi, $^{+}NH_4$ (sp^3, - 73 Hz), $Ph_2C{=}NH_2^{+}$ (sp^2, - 93 Hz), ve CH_3-CNH^{+} (sp, - 130 Hz) eşleşmelerinden çıkartılmıştır, fakat uygulamalar sınırlıdır.

Azot atomu, eşleşmemiş elektron çiftine sahip olduğunda, bu yörüngeden temas terimine eklenen katkının işareti, öbür σ yörüngelerinin yapmış olduğu katkının zıddı olacaktır ve s karakterinden gelen etkiyi de anlamsız yapacaktır Böylece nötral imin $Ph_2C{=}NH$' nin J (^{15}N -^{1}H) - 51 Hz olmasına karşın, hibritleşme hâlâ sp^2 ' dir. Aynı tür eşleşmeler fosfor eşleşmelerinde de gözükür. Me_2P-PMe_2 için ^{1}J(^{31}P-^{31}P) -180 Hz olduğu halde γ(^{31}P) ' nin pozitif olduğundan negatif katkı fosforun eşleşmemiş elektronlarından gelmektedir; Me_2 P(=S) - P(=S) Me_2 için, eşleşmemiş elektronları olmadığından eşleşme +19 Hz dir.

Eğer nükleuslardan hiçbiri hidrojen değilse, o zaman eşleşme sabiti bağı oluşturan her iki nükleusun yörüngelerindeki s karakterlerinin çarpılması ile elde edilir. ^{1}J (^{13}C-^{19}F) ve ^{1}J (^{13}C - ^{15}N) üzerine yapılan önceki çalışmalarda azotun ve florun eşleşmemiş elektronlarının etkisinden dolayı, hibritleşme ile basit bir ilgi bulunamamıştır. Karmaşık moleküllerde karbon bağlantılarını tespit etmekte son derece faydalı olan, iki karbon arasındaki bir bağ eşleşmesi, hibritleşme kavramlarının uygulanmasında çok sınırlıdır. Bu tür uygulamalar Kısım 5-6 da ele alınacaktır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4.3 Geminal Eşleşmesi

İki bağ (geminal) H-C-H eşleşmesi sık, sık ABX spektrumunun AB kısmından direkt olarak ölçülür. Bununla beraber birçok önemli bileşikler için eşleşmeler, kimyasal ve magnetik olarak eşit olan nükleuslarda da ölçülmelidir. Örneğin diklorometanın da protonları eşleşmiştir, fakat protonların aynı kimyasal değerlere sahip olmasından dolayı tek bir pik elde edilir. Böyle nükleuslar spektrumlarında yarılma vermediklerinden, bu eşleşmeleri ölçmek için alternatif metodlar bulunmalıdır. Örneğin metilen grubundaki hidrojenlerden biri döteryum ile değiştirilebilir ($CHDCl_2$). O zaman H-D eşleşmesi hemen proton spektrumundan ölçülür. Eşleşme sabitleri, eşleşen nükleusların giromagnetik oranlarının çarpılması ile elde edileceğinden ^{J}H-H eşleşmesi genel olarak ^{J}H-D ' den çıkartılabilir (Denklem 4-2).

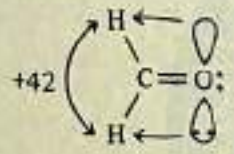
$$^{J}H\text{-}H = \frac{\gamma_H}{\gamma_D} {}^{J}H\text{-}D = 6{,}51\ {}^{J}H\text{-}D \qquad \text{Denklem 4-2}$$

Geminal eşleşmesi H-C-H problemi, 1965 yılına kadar, Pople ve Bothner-By'ın moleküler yörünge yaklaşım metodunun yayınlanmasına değin, anlaşılması zor bir bulmaca gibiydi. Bu bilim adamları substitüent etkileri üzerine yoğunlaşarak, bazı önemli genellemeler yapabildiler. ^{2J}H-C-H metan için - 12,4 Hz, etan için + 2,3 Hz ' dir. Bu her iki eşleşme de döteryumlanmış örneklerden hesaplanmıştır. 15 Hz ' lik bu fark, her molekülün önemli yapı farkı ve hibritleşmesinden gelmektedir. Pople ve Bothner-By bu farklılıkları açıklamak yerine, bu molekülleri, diğer moleküller için bir karşılaştırma noktası olarak kullandılar. CH_2 grubundan endüksiyon yoluyla (σ - çekimi) elektron çeken substitüentlerin ^{2}J' yi daha pozitif yaptığı bulunmuştur. Aynı şekilde σ - elektron verenler ^{2}J' yi daha az pozitif yaparlar. Bu etkiler en iyi şekilde örneklerle anlışılır.

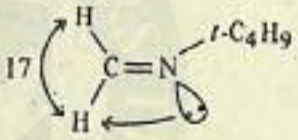
Sp^2 karbonu ile H-C-H parçası içerisindeki eşleşme sabiti etenin eşleşme sabiti (+2,3 Hz) ile karşılaştırılmıştır. Birçok alken hidrokar-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

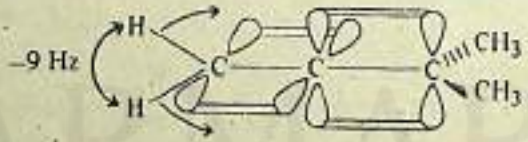
bonları için ^2J bu değere çok yakındır veya daha da küçüktür. Sonuç olarak ekzometilen ($C=CH_2$) veya terminal vinil ($CH = CH_2$) gruplarında geminal eşleşmeleri gözlemek zordur. Oksijen atomları σ mekanizması ile elektronları çektiği için eşleşme sabitlerini daha da pozitif yapmaktadır. Bunun ötesinde oksijenin üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftleri, hiperkonjugasyon simetrisi için uygun simetriye sahip olduğundan 2J yi daha da pozitif yaparlar (4-16). Π ve α etkilerinin kuvvetlendirilmesi, formaldehitte izlendiği gibi (^2J=+42 Hz) çok büyük ve pozitif eşleşme sabitine neden olurlar.



4-16



4-17

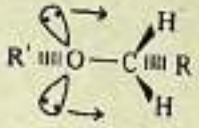


4-18

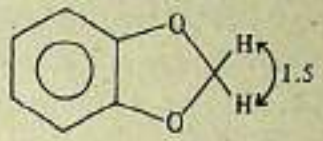
4-17 ' de olduğu gibi aynı tür düşünceler iminlere de uygulanır, fakat azotun daha düşük elektronegativiteye sahip olması ve daha az etkili Π çakışmasından dolayı etkiler daha da azdır (^2J=17 Hz; 4-17 için). Eğer biliniyorsa J' nin işareti belirtilir. Şekillerde eğer işaret verilmiyorsa, bu pozitif değil, işaretinin bilinmediği anlamındadır.

Allenlerde eten, $=CH_2$, grubu, $=C=CR_2$ ile yer değiştirmiştir. Çok az bir endüktivite değişikliği olmuştur. Daha yakın çift bağlar, metilen grubunun Π simetri yörüngesinden elektron kabul ederek, (4-18) hiperkonjugatif elektron çekiminin sonucu eşleşme sabitini daha da negatif yaparlar. Örneğin 1,1-dimetilallende -9 Hz' dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



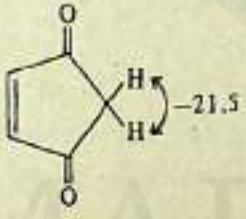
4-19



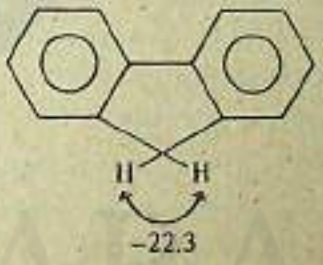
4-20

Bir sp^3 karbonuyla yapılmış geminal eşleşme, metanın değeri 12,4 Hz, ile karşılaştırılır. Basit σ elektron çekimleri, CH_3OH (-10,8 Hz), CH_3I (-9,2 Hz) ve CH_2Br_2 (-5,5 Hz) ' de olduğu gibi ^2J yi daha da pozitif yaparlar; CH_3SiMe_3 (TMS, -14,1 Hz)' de olduğu gibi σ elektron vermeleri ^2J yi daha az pozitif yaparlar.

Oksijenin üzerindeki eşleşmemiş elektronlar, CH_2 grubuna Π vericileri olarak davranır ve ^2J yi daha da pozitif yaparlar. 4-19' daki gibi açık zincir sistemlerinde O-C arasında serbest dönmeden dolayı, Π çakışması mümkün değildir.



4-21



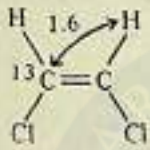
4-22

4-20' deki gibi düzlemsel halka sistemlerinde, eşleşmemiş yörüngeleri, çakışma için optimum yönlenmede sabitleşmiştir. Bu durumda iki oksijen atomu da katkıda bulunur. Bunun sonucu 4-20 olduğu gibi ^2J 1,5 Hz' dir. Bu da metandan 10 Hz daha fazladır.

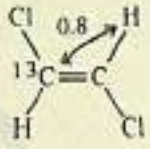
Komşu çift bağlar CH_2 grubundan Π elektronları çektiği için ^2J' yi daha az negatif yaparlar. Açık zincir sistemlerinde, serbest dönmeler çakışmaları seyreltir, böylece asetonda olduğu gibi, ^2J= - 14,9 Hz ' etki minimumdur. Düz sistemlerde, tekrar çakışma optimumdur. İki karbonil grubunun negatif katkısı, 4-21 ' de olduğu gibi -21,5 Hz' lik eşleşme

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sabiti yaratır. Aynı şekilde iki benzen halkası **4-22**' de -22,3 Hz eşleşmeye neden olur. Üçlü bağlarla çakışma, böyle açısal bağımlılığa sahip olmadığından, $CH_3C{\equiv}N$ (^2J= -16,9 Hz) ve $CH_2(CN)_2$ (^2J= -20,4 Hz) moleküllerinde olduğu gibi alkinik ve nitrilik substitüentler çok etkili Π çekicileridir.

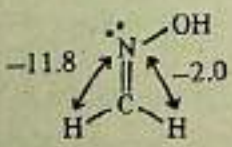


4-23

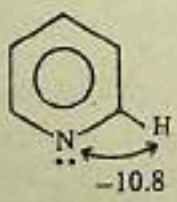


4-24

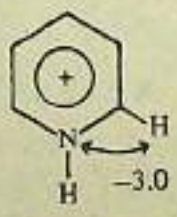
Protonlar ve diğer nükleuslar arasındaki geminal eşleşme sabitleri de çalışılmıştır. H-C-^{13}C eşleşmesi H-C-H grubunun substitüentlere verdiği tepkiye benzer. Bu tip eşleşmeler göreceli olarak küçüktür: **H** - CH_2 - **C** H_3 (-4,8 Hz), **H**–CCl_2-$CHCl_2$ (+ 1,2 Hz). Hidrojenin sp^2 karbonuyla olan eşleşmesi (H-CH_2 - C =) tipik olarak - 4 ile - 7 Hz' dır. Eğer aracı karbon sp^2 ise (**H** - (C=) - **C**) eşleşme daha büyük ve pozitif olur (+20 - 50 Hz). H-C-H eşleşmesinin tersine, eşleşme çift bağ yolunu izler (H -C=**C**), ve daha önceki tartışılan faktörler önemli hale gelir. Örneğin cis-dikloroeten (**4-23**)' de $^2J_{H\text{-}C\text{-}C}$ 16 Hz' fakat trans izomerinde (**4-24**) 0,8 Hz' dir. Etendeki bu değer ise - 2,4 Hz dir.



4-25



4-26

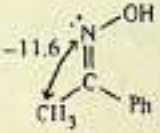


4-27

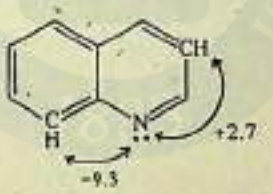
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu büyük fark alkenik stereokimyanın açıklanmasında yardımcı döküman olarak kullanılabilir. Bu bölümün sonunda Çizelge 4-4 te daha fazla örnek bulunmaktadır.

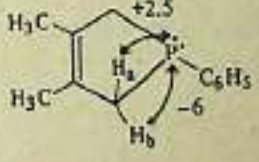
Hidrojenle azot-15 arasındaki iki bağ eşleşmesi, azotun eşleşmemiş elektron çittlerinin varlığına ve yönlenmesine kritik olarak bağlıdır. Güvenilir tekrarlanabilirlikle, imindeki H-C-^{15}N eşleşmesi, cis (aldehidik) protonla azot arasında büyük ve negatif; trans aldehidik proton arasında küçük ve pozitiftir (**4-25**). Bundan dolayı ^{2}JH-C-N eşleşmesi iminler, oksimler ve ilgili bileşiklerde sin-anti izomerliği için faydalı bir tanı metodudur. Doymuş aminlerde değerler tipik olarak daha küçük ve negatiftir (-1,0 Hz CH_3 NH_2 için).



4-28



4-29



4-30

Azotun eşleşmemiş elektron çifleri ile eşleşen bir hidrojenin cis ilgisi, piridin (**4-26**) gibi diğer yapısal durumda da gözlenir. Yine burada eşleşme büyük ve negatiftir (-10,8 Hz, **4-26**' da). Protonlama ile eşleşmemiş elektron çiftlerinin uzaklaştırılması eşleşmeyi önemli ölçüde düşürür (protonlanmış piridinde **4-27**, - 3,0 Hz).

^{15}N ile ^{13}C arasındaki iki bağ eşleşmesi, benzer şekiller gösterirler ve bunlar yapısal ve stereokimyasal açıklamalarda kullanılabilirler. İminlerin eşleşmemiş elektron çiftleri ile karbon aynı yönde ise, eşleşme büyük ve negatiftir (-11,6 Hz, **4-28**' de). Metil grubunun hidroksil grubuna sin olan (eşleşmemiş elektrona anti) izomerinde ise eşleşmeler sadece 1,0 Hz dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Azotun eşleşmemiş elektron çiftine, birisi sin diğeri anti olan, kinolinde de belirtilen iki karbonun (4-29) eşleşme sabitleri sırası ile - 9,3 ve + 2,7 Hz' dir.

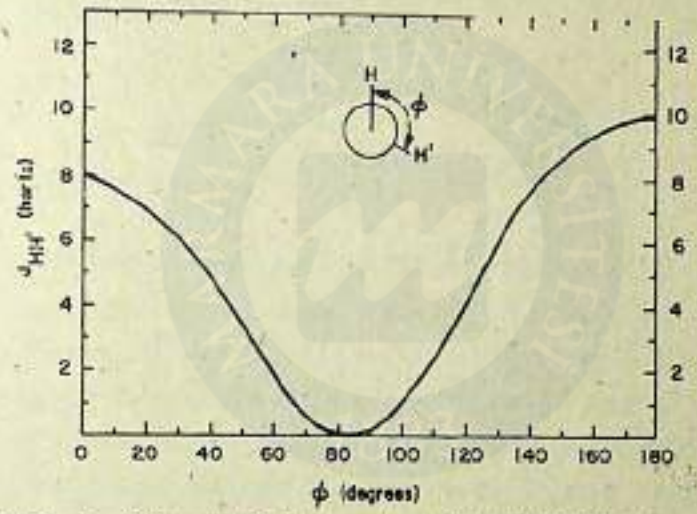
^{31}P ve hidrojen arasındaki eşleşmeler, stereokimyasal açıklamalar için kullanılabilir. Eğer H-C bağı fosforun eşleşmemiş elektron çiftine eklips (sin) ise, maksimum pozitif eşleşme, ortogonal (veya anti) ise minimum ve negatif eşleşme gözlenir. Bu durum proton ve ^{15}N eşleşmesine benzer, fakat ^{15}N ve ^{31}P' un giromagnetik oranlarının ters işaretli olmasından dolayı, işaretler ters çevrilmiştir. 4-30' heterosiklik bileşiği ^{31}P ve H_b (anti) de - 6 Hz eşleşmesi gösterirler.

Geminal H-C-F eşleşmeleri sp^3 karbonları için genellikle +50 Hz' e sp^2 karbonları için +80 Hz' e yakındır: Örneğin CH_3CH_2F (47,5 Hz) ve $CH_2 = CHF$ (84,7 Hz). Doymuş karbonlarda (1,1-diflorosiklohekzanda 240 Hz) geminal, F-C-F eşleşmeleri oldukça büyüktür (+150 - 250 Hz) fakat doymamış hidrokarbonlar 100 Hz daha küçüktür (35,6 Hz, $CH_2 = CF_2$).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4.4 Visinal (Vicinal) Eşleşmesi

NMR spektroskopisinin en önemli stereokimyasal uygulaması belki de proton-proton visinal eşleşme sabiti ile sağlanır. 1959 yılında Karplus, ^{3}JH-C-C-H ile H-C-C-H dihidral Ø açısını kullanarak, valans bağ hesaplamalarından matematiksel bir ilgi tanımlamıştır. Bu basit ilgi (Denklem 4-3, Şekil 4-3) stereokimyacılara kolay ve genel bir araç sağlamış oldu.



Şekil 4-3 Dihidral açı (Ø)' nın bir fonksiyonu olarak visinal H-C-C-H eşleşme sabiti

Cosinüsün karesine bağımlılık, protonlar antiperiplaner (Ø = 150 - 180 °) olduğunda ^{3}J' en büyük, eklips (0-30°) olduğunda büyük ve stagger olduğunda (60-120°) küçük olduğunu gösterir.

$$^3J = \begin{cases} A\cos^2 Ø + C & (Ø = 0 - 90°) \\ A'\cos^2 Ø + C' & (Ø = 90° - 180°) \end{cases}$$ **Denklem 4-3**

Karplus eğrisinin şekli, bağlar yoluyla spin bilgisinin aktarıldığını göstermektedir. Orbitaller paralel ise, Ø = O° , ve nükleusların girişimleri çok etkili ve kuvetli olacağından büyük J değerleri ortaya çıkar (Diyagram 4-3). Girişimler Ø = 180° olduğunda da çok etkilidir. Sp^3 veya sp^2 yörüngelerinin küçük alt kısımı genellikle çizilmediğinden bir karbonun büyük yörünge kısmı, diğer karbonun geniş yörünge

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

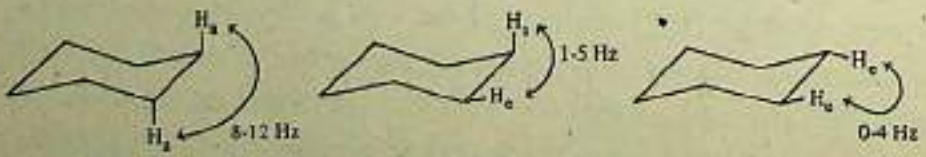
kısmına paraleldir ve çok mükemmel eşleşme yolu sağlar. Ø = 90° olduğunda yörüngeler ortagonaldır çakışma minimum ve olacağından, J küçük çıkacaktır.

Diyagram 4-3



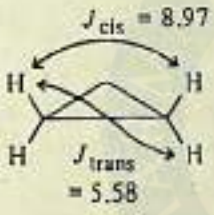
Eğer sabit A ve C belirlenebilirse, o zaman kantitatif çalışma yapmak mümkün olur. A ve A' nün eşit olmaması, iki maksimumda (Ø = O ve 180°) J' nin farklı olduğunu gösterir. C ve C' eklenme sabitleri genellikle ihmal edilir; çünkü bunların O,3 Hz' ten küçük olduğu düşünülür. A ve A' çarpma sabiti sistemden sisteme değişir sınır değerler 8-14 Hz' dir. Bu değişimden dolayı, A' nın değişmediğine dair iyi bir sebep bulunmadan kantitatif uygulamalar bir sistemden öbürüne transfer edilemez.

Kapsamlı örnekler vermeden, önce Karplus denkleminin genel uygulama alanlarını inceleyelim. Siklohekzanın sandalye formunda, J_{aa} büyüktür (8-12 Hz) çünkü $Ø_{aa}$180' ye yakındır (Şekil 4-3). Diğer taraftan J_{ee} (O-4 Hz) ve J_{ae} (1-5 Hz) dir, çünkü $Ø_{ee}$ ve $Ø_{ae}$ 60°'ye çok yakındır. Dikey bir protonun (aksiyal) dikey bir protona komşu olduğu büyük J_{aa} değerinden kolayca anlaşılabilir.

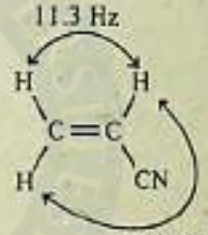


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

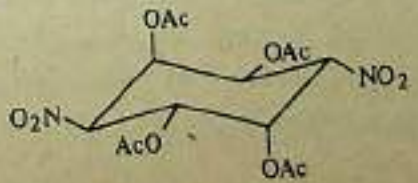
Üç karbonlu halkalarda (4-31), J_{cis} (Ø = O°), J_{trans} (Ø = 120°) daha büyüktür. Örneğin siklopropanda J_{cis} = 8,97 Hz ve J_{trans} = 5,56 Hz' dir. Beş karbonlu halkalarda ya J_{trans} veya J_{cis} daha büyük olabilir çünkü dihedral açılar Karplus eğrisinin merkezine doğrudur. Alkenlerde her zaman J_{trans} (Ø = 180°), J_{cis} (Ø = O°)' den daha büyüktür. Örneğin akrilonitrilde 11,3 ve 18,2 Hz' tir. Aromatik halkalarda orto protonlar O°' lik dihedral açıya sahiptirler, $^3J_{orto}$ genel olarak oldukça büyüktür (6-10 Hz benzende) $^3J_{meta}$ (1-4 Hz) ve $^3J_{para}$ (O-1,5 Hz)' dan farkedilebilirler.



4-31



Altı karbonlu halkalarda kalitatif Karplus bilgileri stereokimyasal yorumlamalarda kullanılır. Örneğin 1,4-dinitro-2,3,5,6-tetraasetoksi siklohekzanın proton spektrumu δ 2,02 (tek, 6H), 2,12 (tek, 6H), 5,03 (Çiftlinin çiftlisi (J = 3,5 ve 11 Hz), 2H), 5,89 (Çiftlinin çiftlisi J= 3,5 ve 11 Hz, 2H), 6,22 (üçlü (J = 3,5 Hz), 2H) [Bu çeşit spektrumun kısa verilişi ilerde de kullanılacak; burada tek pik t, ikili, i ve üçlü, ü harfleri ile verilebilir.] Spektrum iki ayrı asetoksi grubu olduğunu bildirir. Fakat sadece iki tane asetoksi grubu var olduğunu ispatlamaz. Eşleşme sabiti 3,5 ve 11 Hz' e sahip olan ikilinin ikilisi, bir aksiyal (dik) protonun, bir aksiyal ve bir ekvatoryal (yatay) protona yatık olmasından ileri gelir. Birbirine komşu iki farklı prtonun olması şarttır (δ 5,03 ve 5,89). J= 3,5 Hz' lik üçlü, ekvatoryal protonun varlığındandır. Bu gözlemler sonucu, birçok olasılığa rağmen sadece **4-32** yapısı verilerle uyumludur.



4-32

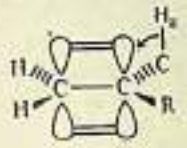
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Karplus denklemi dihedral açı problemlerine genel uygulanmasına karşın, bazı sınırlamalar düşünülmelidir. Visinal H-C-C-H eşleşme sabiti, C-C bağ uzunluğuna, H-C-C değerlilik açısına, substitüentlerin elektronegatifliğine, H-C-C-H dihedral açısına ek olarak substitüentlerin yönlenmesi gibi birçok faktörlere bağlıdır. Bununla beraber uygun kontrol edilmiş bir seri molekülde, bağ uzunluğu ve değerlilik açısı sabit kalmalıdır. En zor ek faktör substitüentlerin elektronegatifliğidir. Eğer etan üzerindeki hidrojen daha elektronegatif bir grupla yer değiştirilirse, eşleşme sabiti 8,0 Hz' den 7,2 Hz' e düşer (CH_3CH_3 ve CH_3CH_2Cl gibi). Eletronegativiteyi dikkate alan bir kaç mekanizma geliştirilmiştir. Bu şekilde daha da geliştirilmiş Karplus benzeri ilişkiler, kantitatif sonuç almak için oldukça başarılı olmuştur. Yeterli miktardaki veri, H-C-X-H yolu üzerinden yapılan visinal eşleşmelerinin, X karbonun dışında bir atom olma koşulu ile, dihedral açıya bağımlılıkları Karplus benzeri ilgiye uyarlar. (X= O,N, S, Se, Te, S). Her ne kadar her durum için spesifik bir A değeri türetilmesine karşın, H-C-C-C, H-C-C-F ve C-C-C-C eşleşmeleri de Karplus ilgisine uyarlar. Diğer taraftan F-C-C-F ve H-C-C-P eşleşmeleri Karplus ilgisine uymazlar. Eşleşen nükleus üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftlerinin varlığı stereokimyasal bağımlılığı değiştiren, temas terimine başka bir katkı ekleyebilir.

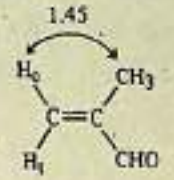
4.5 Uzun Mesafeli Eşleşmeler

Normal olarak spin-spin eşleşmeleri bir molekülün σ iskeleti boyunca meydana gelir, işe karışan bağ sayısı artınca eşleşme hızlı bir şekilde düşer. Bazı özel durumlar hariç, üç bağın ötesinde 1 Hz' ten büyük σ eşleşmeleri mümkün değildir. Bununla beraber Π elektronlarının varlığı ve spesifik σ geometrileri uzun mesafede önemli olurlar. Bu duruma örnek bir grup alkenik eşleşmelerdir, HC-C=CH, sınır yaklaşık +1 Hz' den - 3 Hz' e kadardır ve tipik değerler -1 Hz' e yakındır. Eğer C-H_a bağı (4-33) Π yörüngesine parelel ise, daha büyük değerler gözlenir. Bu σ-Π- çakışması eşleşmeyi daha etkili bir şekilde nakleder. Eğer C-H_a bağı Π yörüngesine ortogonal ise σ- yardımı azdır ve eşleşmeler küçüktür (< α Hz).

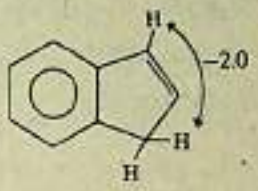
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



4-33



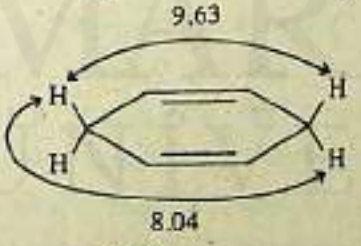
4-34



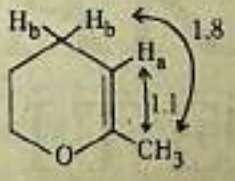
4-35

Düz zincir sistemlerinde, dihedral açı hem tercih edilen, hem de tercih edilmeyen düzenlenmelerin bir ortalaması olduğundan 2- metilakrolein (4-34)' deki gibi $^4J_{allilik}$ = 1,45 Hz' dir. İndendeki (4-35) gibi halka yapılar, tercih edilen formu dondurdukları için ^4J = - 2,0 Hz' dir.

Homoallilik eşleşmeler H C-C=C-CH , Π iskeletine göre C-H bağlarının yönlenmesine bağlıdır. Düz zincirlerde örneğin, cis veya trans-2-bütende tipik olarak +2 Hz' dir. 1,4 - siklohekzadiendeki gibi (4-36), her iki proton da uygun olarak düzenlendiğinden, hemen hemen düzlemsel, ^5J oldukça büyüktür. 4-36' da cis-homoallilik protonlar arasında eşleşme 9,63 Hz, trans protonlar arasında 8,04 Hz' dir. Homoallilik eşleşmelerin allilik eşleşmelerden daha büyük olması anormal değildir. Örneğin 4-37' de ^4J (CH_3 - H_a) 1,1 Hz ve ^5J (CH_3-H_b) 1,8 Hz' dir.



4-36

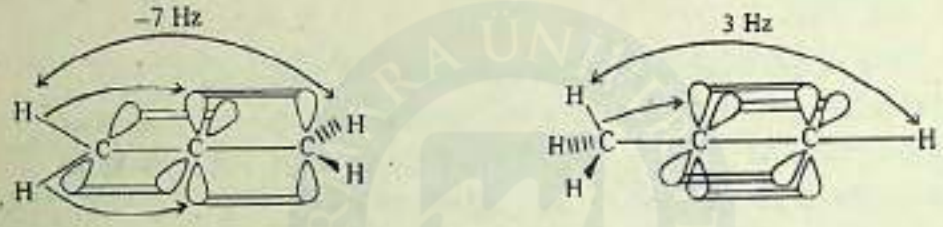


4-37

Uzun mesafeli eşleşmeler, her ne kadar bu moleküllerde pratikte sık sık karşılaşılmasa da alkinik ve allenik sistemlerde büyük olabilir. σ - Π çakışması için bükülmez geometri optimum olduğundan allenlerde ^4J - 7 Hz' dir. 1,1-dimetilallenlerde ^5J (+) 3 Hz' e düşer, çünkü metil dönmesi σ - Π çakışmasını ortalama değere düşürür. Hem metil asetilen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

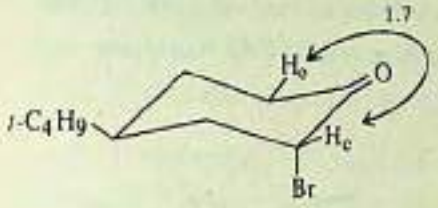
(propin ^4J) hem de dimetilasetilende (2- bütin ^5J) uzun mesafe eşleşmesi 3 Hz' dir. Polialkinlerde üçlü bağ σ - Π çakışmasına veya diğer üçlü bağlarla konjügasyonu herhangi bir sterik kısıtlama getirmediğinden, önemli ölçüde uzun mesafe eşleşmesi, hatta beşli ve yedili bağa kadar, gözlenebilmiştir.



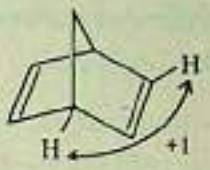
Allen **Propin**

Çift bağların konjügasyonu stereokimyasal olarak daha karmaşık bir durumdur. Bütadiende iki dört bağ eşleşmesi (-0,86, -0,83 Hz) ve üç beş bağ eşleşmesi vardır (+0,60 + 1,30 + 0,69 Hz). Aromatik halkalarda meta eşleşmesi ^4J ve para eşleşmesi ^5J' dir. Her ikisi de ortodan küçük mutlak değerleri ile farkedilirler. Benzenin kendisinde $^3J_{orto}$ 7,54 Hz, $^4J_{meta}$ 1,37 Hz, ve $^5J_{para}$ 0,69 Hz' dir. Aromatik halkaya bağlı doymuş karbon üzerindeki protonlar halka üzerindeki üç tip hidrojenle de eşleşebilirler. Allilik eşleşmeye benzer bir şekilde, substitüe C-H bağına ve Π bulutunun σ - Π girişimine bağlı olarak bu tip eşleşmelere benzilik denir. Düzlemsel zigzak veya W yoluyla eşleşen protonlar büyük uzun mesafe eşleşmesi yaparlar. Örneğin bu geometri 1,3 diekvatoryal durumda düzenlenmiş protonlarda gözükür. (**4-38** ^4J = 1,7 Hz). Aynı şekilde norbornadienin allilik düzenlenmesinde, **4-39** ^4J = + 1 Hz' dir. Düzlemsel zig-zag düzenlenmesinde antiperiplaner H-C ve C-C bağları arasında (**4-40**) tercih edilen bir çakışma vardır (optimal visinal eşleşmesine benzer Ø = 180° ' de). Bu girişim normal H-C-C geminal düzenlenmesi ile eşleşmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

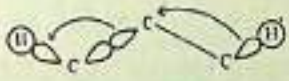


4-38

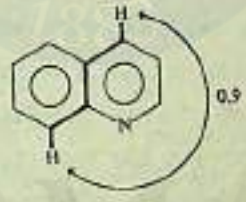


4-39

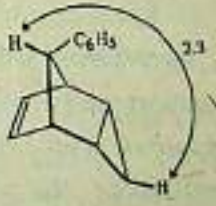
Zigzak yolu tamamen σ çerçevesinde (iskeletide) olur, fakat aromatik meta eşleşmesinde olduğu gibi Π sistemleri için de önemlidir. Beş bağ yoluyla benzer zigzak eşleşmesi anormal uzun mesafelidir. 1,3-bütadien + 1,3 Hz' lik bir eşleşme ile buna bir örnektir. Diğerleri ise kinolin (**4-41**) ^5J = 0,9 Hz, gösterilen protonlar arasında) ve, **4-42**' deki norbornil sistemidir (^5J = 2,3 Hz).



4-40



4-41

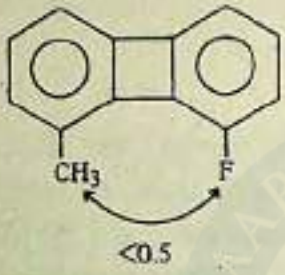


4-42

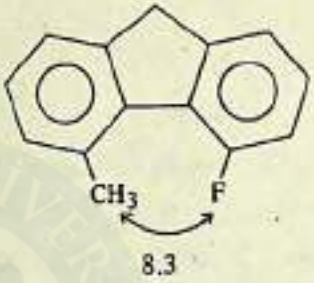
Her ne kadar eşleşme bilgileri elektron yardımıyla aktarılsa da, σ – Π allilik ve benzilik çakışmaların atlanıldığı gibi, bazı durumda bağ yoluyla yapılan eşleşmeler de atlanılabilir. Eğer uzayda, iki nükleus van der Waals uzaklığının içinde temas halinde ise, bağ sayısına bağlı olmaksızın, eğer nükleuslardan en azından biri elektron çiftine sahipse karşılıklı spin bilgisi değiştirilebilir. Uzay yoluyla eşleşme denilen bu olay, yaygın olarak H-F ve F-F çifleri arasında gözlenir. Altı bağlık CH_3 - F eşleşmesi, yapısal olarak birbirene benzeyen **4-43** ve **4-44**' te sırası ile < 0,5 Hz ve 8,3 Hz olarak gözlenir. H-F uzunluğu **4-43**' te 2,84 A° ve **4-44**' te ise 1,44 A° 'dur. İkinci durumda nükleuslar toplam van der

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Waals çapının içerisinde bulunduğundan (yaklaşık 2,55 A°) ve büyük bir olasılıkla eşleşme bilgisi protondan flor nükleusunun eşleşmemiş elektron çiftine aktarılır. Böyle bir mekanizma geminal F-C-F eşleşmesinde de çok önemlidir.



4-43



4-44

4. 6 Eşleşme Sabitinin Ölçülmesi

Spektrum analizi, her bir nükleus için kimyasal kayma değerleri ν_i ve nükleus çiftleri arasındaki eşleşme sabitleri' nin J_{ij} 'nin gözlenen spektrumundan çıkartılması demektir. Eğer bütün ν_i ve J_{ij} değerleri biliniyorsa spektrum tam olarak bilgisayar hesaplamalarıyla da üretilebilir. Birinci dereceden bir spektrumun analizi ve pik çiftleri arasındaki uzaklıkların ölçülmesi oldukça basit bir işlemdir. Örneğin AX spektrumu iki çift piki içerir. Her çiftin iki piki arasındaki uzaklık J_{AX} 'i, bu uzaklıkların orta noktaları ise ν_A ve ν_X 'i verir.

Protonun dışındaki diğer nükleuslar çok değişik sınırlar içerisinde kimyasal kayma değerlerine sahip ve çoğunun doğal bolluğu çok düşük olduğundan birbirleri ile eşleşme göstermezler. Dolayısı ile ikinci derece analizler özellikle proton spektroskopistlerinin bir faaliyeti olmuştur. Seyrek olarak boron spektrumu ve diğer bir kaç nükleus ikinci derece eşleşme davranışında bulunurlar. Hatta proton için bile bu uğraşlar gittikçe önemini yitirmektedir, çünkü çoğu spektrumlar 400 MHz veya daha yüksek değerlerde çekilmektedir. Bununla beraber magnetik eşitsizlik magnetik alandan bağımsız olduğu için, en pahalı süper

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

iletken magnetlerde bile ikinci derece eşleşme üretebilir. En iyi aletle bile, proton spektrumu için çakışmalar çok yaygın olduğundan, güvenilir spektrum parametrelerinin elde edilebilmesi için spektrum analizlerinin nasıl yapılacağının öğrenilmesi gerekir.

İkinci-dereceden iki spin sistemli (AB) bir bileşik, dört çizgi içerir. İçteki pikler dışdakilerden daha yüksektir (Şekil 4-4). Eşleşme sabiti J_{AB} direkt olarak pikler arasındaki mesafelerden elde edilir, fakat hiç bir spesifik pik kimyasal kaymaya karşılık gelmez.



Şekil 4-4 AB spin sistemi

A piklerinin eşit olmayan şiddetlerinden dolayı ν_A ortalama pozisyon olarak tanımlanır. A ve B kimyasal kaymaları arasındaki uzaklık $\Delta\nu_{AB}$, Şekil 4-4' te 2C uzaklığının Denklem 4-4' te yerine konması ile elde edilir.

$$\Delta\nu_{AB} = (4C^2 - J^2)^{1/2} \qquad \textbf{(Denklem 4 - 4)}$$

ν_B ve ν_A' nın gerçek değerleri, spektrumun orta noktasına 1/2 $\Delta\nu_{AB}$, nin eklenip, çıkartılması ile hemen tespit edilir. İç piklerin şiddetlerinin dış piklerin şiddetlerine oranı Denklem 4-5' te verilmiştir.

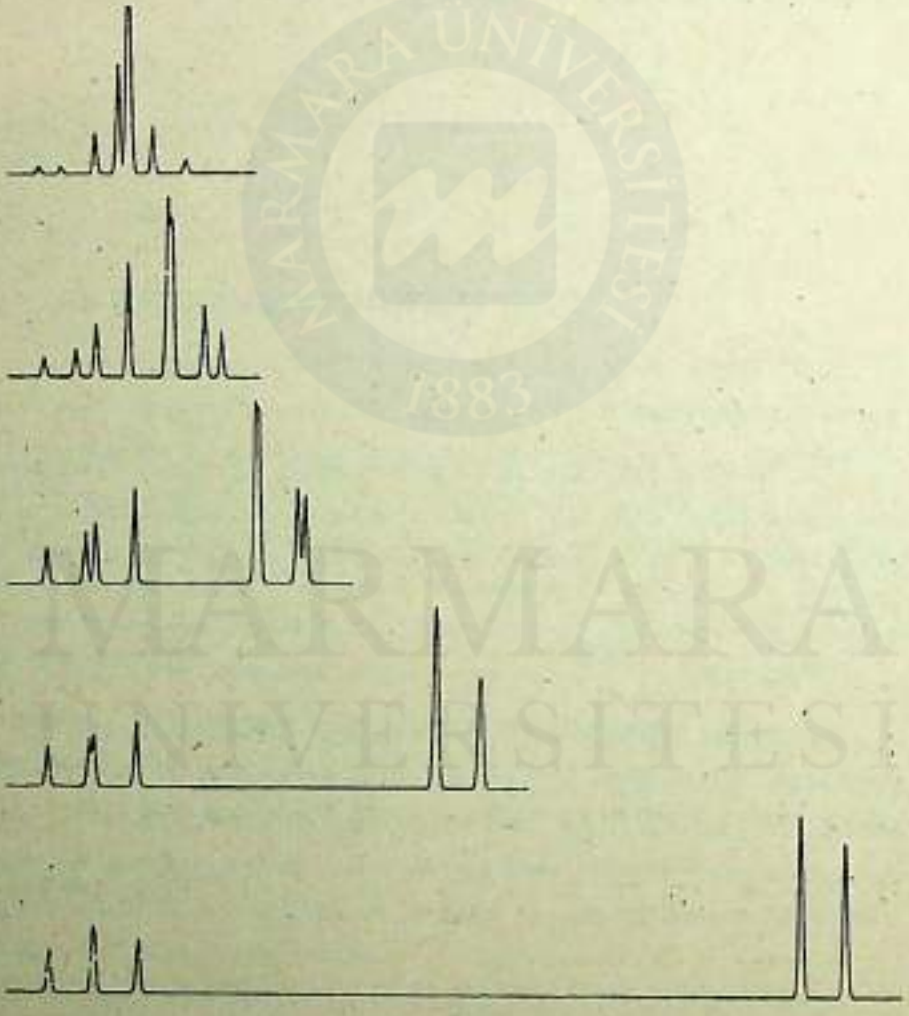
$$\frac{\text{iç}}{\text{dış}} = \frac{1 + J/2C}{1 - J/2C} \qquad \textbf{(Denklem 4 - 4)}$$

Üçlü spin sisteminin analizi, sadece bir iki durum için gözlenerek yapılır. Birinci derece AX_2' ve AMX sistemlerinde olduğu gibi, İkinci derece AB_2 spektrumu dokuz pike kadar çıkabilir (Şekil 4-5). Bunlardan dördü A protonunun spin atlamasından, dördü B protonunun spin atla-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

masından ve bir taneside A ve B protonlarının aynı anda spin atlamaları sonucu meydana gelir. Bu dokuzuncu pike kombinasyon piki denir ve normal olarak gözlenemez.

Eğer sekiz AB_2 piki gözlenirse (Şekil 4-5, numaralama soldan sağa doğru) değişik pik pozisyonlarından bütün spektral parametreler elde edilebilir.



Şekil 4-5 J_{AB} 'nin 10 Hz sabit ve $\Delta\nu$ 'nin değişken değerlerinde 10 (en üst), 20, 40, 80 ve 160 Hz' lerde birinci dereceden (AX_2 en alt) ikinci dereceye (AB_2, en üst) geçişi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A protonunun kimyasal kayması ν_3'e karşılık gelir (üçüncü pikin pozisyonu). ν_5 ve ν_7' nin ortalaması B protonunun kimyasal kaymasını verir (Denklem 4-6).

$$\nu_B = 1/2\ (\nu_5 + \nu_7) \qquad \text{(Denklem 4 - 6)}$$

Dört pik pozisyonunun lineer bileşiminden eşleşme sabiti türetilir.

$$J_{AB} = 1/3\ (\nu_1 - \nu_4 + \nu_5 - \nu_8) \qquad \text{(Denklem 4 - 7)}$$

Böylece bütün spektum, gözlenmeyen kombinasyon pikinin, ν_9, referans olarak kulanılmaması ile analiz edilebilir. Eğer geriye kalan sekiz pikin hepsi gözlenemez ise (ν_5 ve ν_6 sık, sık aynı olabilir.) numaralamada karışıklık doğabilir. Bu durumda yapılacak en iyi şey spektrumun bilgisayar teknikleriyle simülasyonudur.

ABX, ABC, AA'XX' ve AA'BB' sistemleri genellikle ikinci - derece spektrumlar verirler. Bunlarla ilgili kapsamlı bilgiler bu konunun sonunda verilmiş, konularında uzmanlaşmış kitaplardadır. Bir çok durumlarda, el ile yapılan analizler çok zordur ve bilgisayar ile bunların tekrarı yapılır. Her tür bilgisayar için program bulmak mümkündür. Hatta fiyatı fazla olmayan bilgisayarlar için de son yıllarda programlar yapılmıştır. İlk işlem'kimyasal kayma ve eşleşme sabitlerinin, deneme yanılma yöntemi ile bilgisayarda simüle edilen spektrumun gözlenen spektruma uydurulmasıdır. Bu metod dört ve daha az sayıda spin için göreceli olarak birçok durumlarda başarılıdır. Başlangıçta kimyasal kaymalar değiştirilerek, gözlenen ve hesap edilen spektrumlar yaklaşık olarak çakıştırılır.

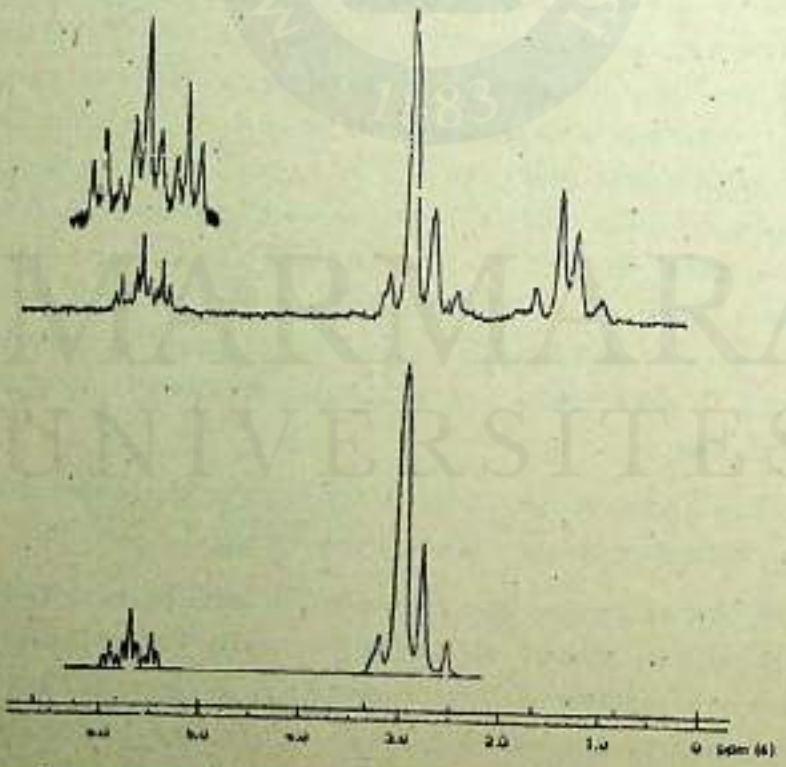
Sonra eşleşme sabitleri veya toplamları ve farkları sistematik olarak birer birer değiştirilerek kabul edilebilir uyuşmalar elde edilir.

El veya deneme yanılma yöntemleri ile sadeleştirmelerde iterasyon yöntemleri kullanılır. Castellano ve Bothner-By (LAOCN3) programı, gözlenen ve hesaplanan frekansları uydurmak için kimyasal kayma ve eşleşme sabitlerini ayarlayarak pik pozisyonlarını itere eder. Bu bilgiler genel olarak deneme yanılma yöntemleri ile elde edilir. Bu konuda yazılmış başka programlar da vardır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4.7 İkinci Derece Etkiler

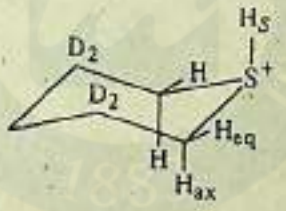
Çoğu NMR analizleri basit olarak gözlem sonucu kantitatif teknikler kullanılmadan analiz edilirler. Ne yazık ki, bu işlemler sık sık yanlış sonuçlara götürür, çünkü ikinci derece olayı yanlış yorumlanabilir. Bu kısımda spektrum analizleri için gerekli olan ikinci derece etkilerinin kalitatif yönleri üzerinde yoğunlaşılacaktır. Üç grup ikinci derece etkiler vardır ki bizi yanlış yorumlamalara götürürler. (1) Spektrum birinci derece yarılma şekli gösterse bile, aralıklar eşleşme sabitlerine karşı gelmezler. (2) Bazı eşit olmayan eşleşmeler eşitmiş gibi görünerek, birinci derece varsayımlarından daha az sayıda çizgi verirler (yanıltıcı basitlik). (3) Bazı sıfır veya sıfıra yakın eşleşmeler önemli derecede eşleşmelere sebep olarak birinci derece tahminlerinden daha fazlasayıda çizgi gözlenmesine neden olurlar (virtual eşleşme).



Şekil 4-6 - 30°C thian- 3,3,5,5 -d_4 bileşiğinin FSO_3H çözücüsünde 60 MHz proton spektrumu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Eğer spektrum ikinci dereceden ise, sezgilerimiz çok açık olarak söylese bile, pikler arasındaki uzaklıklar eşleşme sabitlerine karşılık gelmezler. Örneğin protonlanmış thian - 3,3,5,5 - d_4 molekülünün (4-45, Şekil 4-6) proton spektrumu, kükürt üzerindeki proton için üçlünün üçlüsü olarak pik verir. Büyük yarılma (12,4 Hz) H_s ve $H_{dikey(ax)}$ arasındaki eşleşmeye, küçük yarılma (4,0 Hz) H_s ve H_{eq} arasınaki eşleşmeye karşılık gelir. Bununla beraber pikler arasındaki uzaklıklar gerçek eşleşmeler değildirler. Bu aralıklarla spektrumu bilgisayarla elde etmek için 14,1 ve 2,3 Hz eşleşme sabitlerine gereksinim vardır. Spektrumun sadece eşleşme sabitlerinin toplamını verdiği gözlenir (16,4 Hz). Eğer proton, birbirleri ile çok yakın eşleşmiş (küçük $\Delta\nu/J$), iki veya daha fazla proton ile eşleşirse, bu şartlar altında, çok yakın eşleşmiş



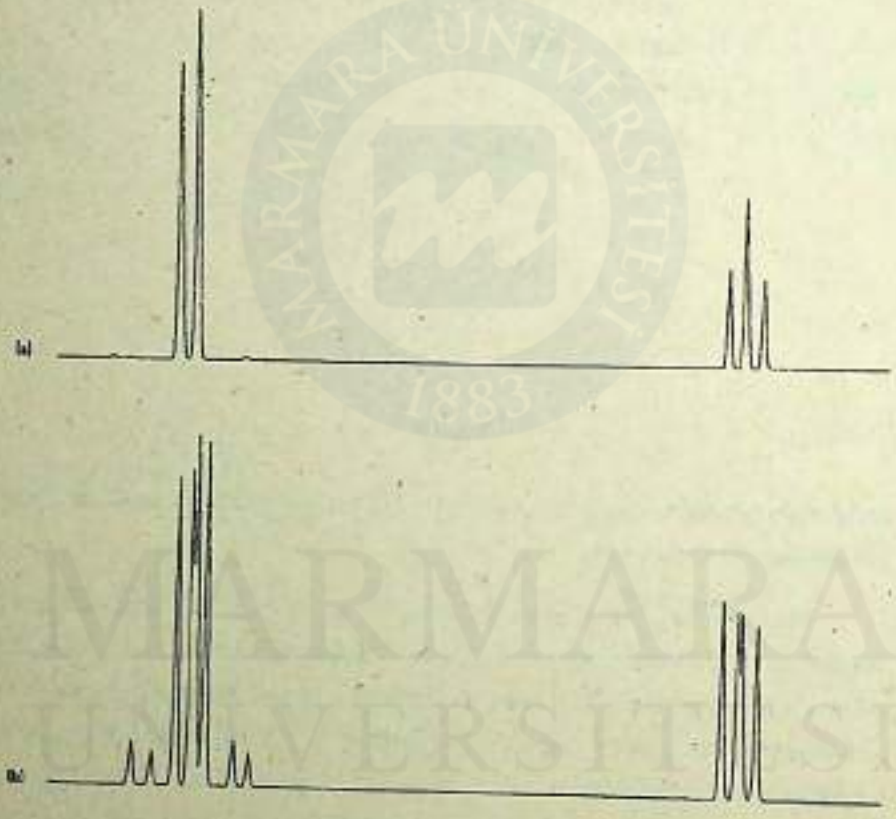
4-45

nükleusların spin durumları karıştığından, ilk nükleus bunları düzgün bir şekilde fark edemez.

Sık sık çizgiler o şekilde üst üste gelirler ki, spektrum gerçek spektrum parametreleri yerine çok basit bir görünüm alır. ABX sisteminde böyle yanıltıcı durumlarla ilgili çok örnek bulunur. Eğer A ve B nükleusları çok yakın olarak eşleşmişler ise, X nükleusu karışık spin bilgisi alarak birinci dereceymiş gibi 1:2: 1 şiddetli ve sanki $J_{AX} = J_{BX}$ gibi üçlü bir pik verir. Gerçekten eşleşmeler tamamen farklı olabilir, fakat spektrum sadece onların toplamına duyarlıdır. Böyle spektrumların analizi sık sık mümkün olmaz. Bu yanıltıcı basitlik aleti biraz düşük veya yüksek alanda çalıştırarak giderilebilir (Şekil 4-7). İkinci derece etkiler spektrumun çok karmaşık olmasına da sebep olabilir. A ve B'nin çok yakın eşleştiği ABX durumu düşünülürse J_{AX} büyük, fakat

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

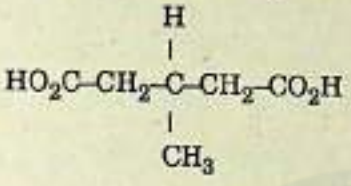
J_{BX} sıfırdır. X spektrumu sadece A ile eşleştiğinden ikili gözükür. A ve B çok yakın eşleştiklerinden A' nın ve B' nin spin durumları karışmıştır ve X sanki her iki nükleus ile de eşleşmiş gibidir. Örneğin biraz büyük fakat eşit spin sistemleri 4-46' da olduğu gibi metin ve metilen protonları çok yaklaşık eşleşmişlerdir. Her ne kadar metil grubu sadece metinil protonu ile eşleşmişse de, onun rezonansı basit bir çiftliden çok daha karmaşıktır.



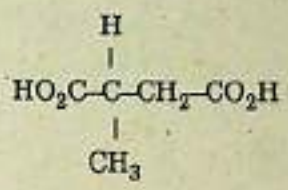
Şekil 4-7 (a) Basit yanıltıcı ABX spektrumu:
$\nu_A = 0{,}0$ Hz, $\nu_B = 3{,}0$ Hz, $\nu_X = 130{,}0$ Hz, $J_{AB} = 15{,}0$ Hz, $J_{AX} = 5{,}0$ Hz, $J_{BX} = 3{,}0$ Hz
(b) $\nu_B = 8{,}0$ Hz hariç aynı parametreler. $\Delta\nu_{AB}$ 'nin büyük değerleri basit yanıltıcılığı uzaklaştırarak tipik ABX spektrumunu üretir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

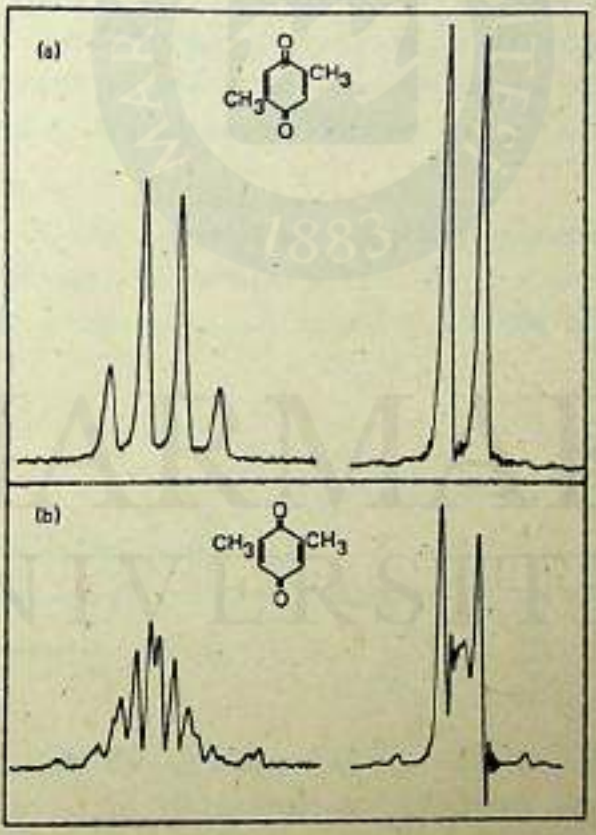
4-47' de karboksil grubu metin rezonansını daha düşük alana kaydırarak, metin ve metilen protonlarının çok yakın eşleşmelerini önler. Sonuç olarak metil rezonansının çok açık bir şekilde birinci dereceden bir çiftli olduğu anlaşılır.



4-46



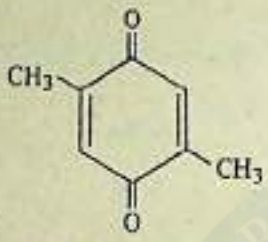
4-47



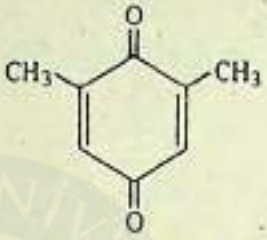
Şekil 4-8 2,5- ve 2,6 -Dimetilkinonun 60 MHz' lik proton spektrumu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Dimetilkinonlar daha fazla sayıda örnek içerirler. 2,5 -dimetil bileşiğinin (4-48) spektrumu (Şekil 4-8) birinci dereceden metil çiftlisi ve bir alken kuarteti içerir. 2,6 -bileşiğinin (4-49) spektrumu daha da karmaşıktır.



4-48



4-49

Her iki moleküldeki alkenik protonlar eşittir (AA'). 4-48' de sadece metil protonları ile eşleşmiş olmasına karşın 4-49' da birbirleri ile çok yakın eşleşmişlerdir. Çünkü bu türlü eşleşme dikkat edilirse zikzak şeklindedir.

Metil rezonansının yarılma çokluğu, hem yanındaki alkenik proton hem de halkanın öbür tarafındaki proton tarafından etkilenmesi sonucunda oluşur. 4-48' deki AA' sıfır eşleşmesi bu ikinci derece etkilemeyi ortadan kaldırır.

4.8 Spektral Analizlerin Kolaylaştırılması

Karmaşık spin sisteminin tam veya kısmi analizi, zaman alması, pratik olmaması ve bazende mümkün olmaması gibi birtakım zorluklar yaratır.

4.8.1 Yüksek Alan:

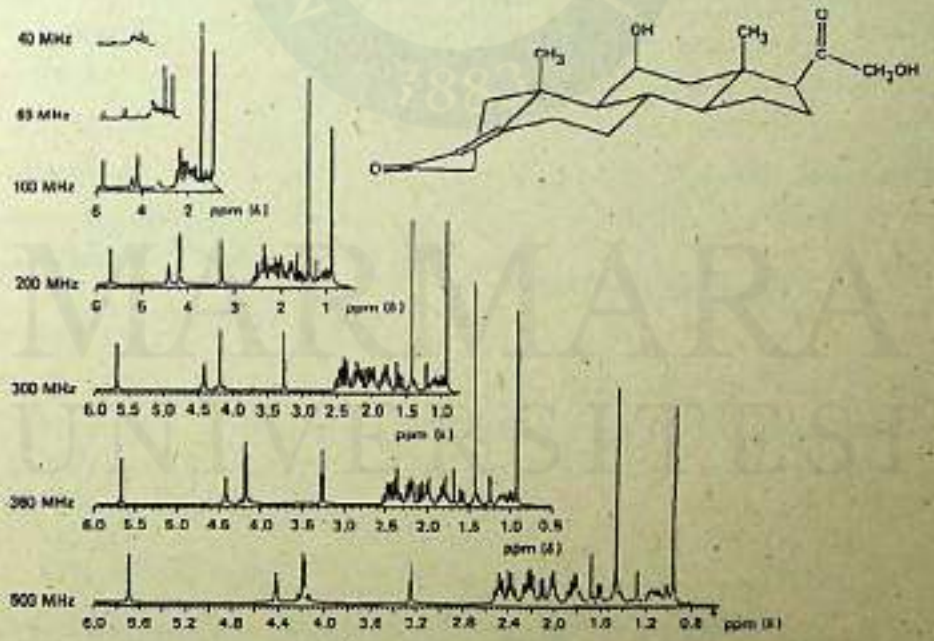
Kimyasal kayma değeri direkt olarak magnetik alan ile orantılı olduğundan ikinci dereceden bir spektumda $\Delta\nu/J$ oranı alanın artırılması ile artırılabilir. 60-90 MHz' deki rutin spektrumlar demir kor (core) magnetlerinde çekildiği halde, birçok laboratuvarlarda 100-300 MHz'lik süper iletken magnetler bu düşük alan magnetlerinin yerini

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

almıştır. Araştırma amaçlı, özellikle biomolekül ve polimerler gibi moleküllerde çakışan rezonanslarda kullanılan 400-600 MHz'le çalışan aletler yaygın hale gelmektedir. Şekil 4-9 artan alan şiddetinin kimyasal kayma üzerine yaptığı olumlu etkiyi göstermektedir. Küçük $\frac{\Delta\nu}{J}$ oranlarından kaynaklanan ikinci derece etkileri yüksek magnetik alan kullanılarak azaltılsa bile, AA'XX' spektrumunda magnetik eşitsizlikten kaynaklanan ikinci derece etkiler değiştirilemez.

4. 8. 2 Lantanit Kaydırma Reaktifleri

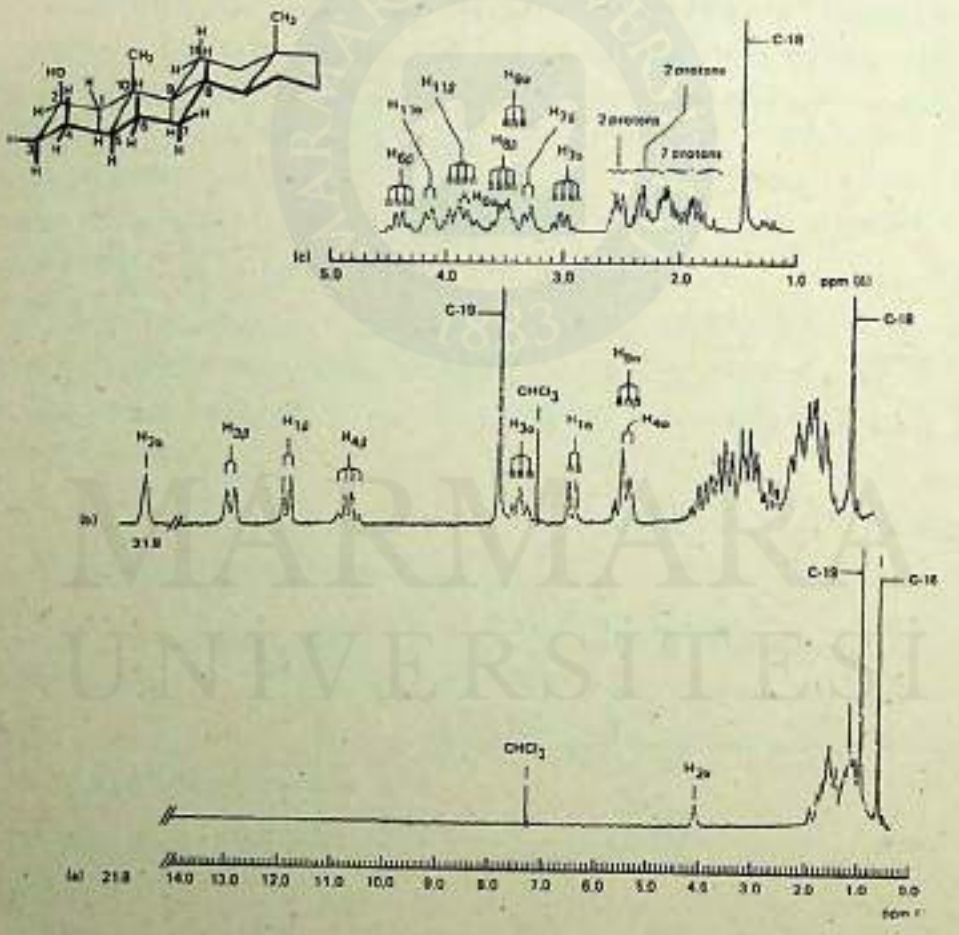
Bazı lantanit reaktiflerinin eşleşmemiş spinleri, asit baz kompleksi yaparak bir molekülde muazzam perdeleme etkisi yaratırlar. Kimyasal kaymanın kuvetlendirilmesi, spin bilgisinin bağ elektronları yoluyla değil de, uzaydan ani temas mekanizması ile aktarıldığı düşünülür.



Şekil 4-9 40' dan 500 MHz'e kadar corticosteronun proton spektrumu.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

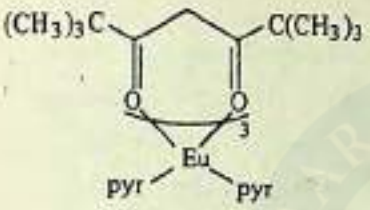
Protonla birlikte uzayın aynı bölgesinde bulunan eşleşmemiş elektron spinlerinin varlığı rezonansa giren protona çok büyük perdeleme etkisi gösterir. Bu mekanizma hem açıya hem de uzaklığa bağlıdır. Ani temas mekanizması uzaklığa bağlı hızlı bir düşme göstereceğinden, en büyük kaymalar kompleks yapılan bölgede etkilidir. Europium kaydırma reaktifleri $\Delta\nu/J$ yi artırarak ikinci derece etkiyi azaltmak için özellikle kullanılır. Şekil 4-10'da androstan - 2β - ol' un spektrumu tris (dipivalato metanato) europium (III).2 (piridin)' li ortamda veya kaydırma reaktifsiz olarak verilmiştir (4-50).



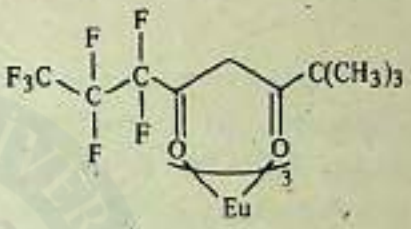
Şekil 4-10 Androstan - 2β-ol'ün (b) Eu $(dpm)_3$ 2 pyr eklenmiş ve (a) eklenmemiş 100 MHz'lik proton spektrumu. Spektrum (c)' de ise 220 MHz'de çekilen spektrumun 1 - 5 ppm arası genişletilmiş olarak verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu reaktif iki molekül piridinsiz de kullanılabilir bu formu Eu $(dpm)_3$ ' dir. Bunlardan başka en çok yaygın kullanılan bir kaydırma reaktifi de 1,1,1,2,2,3,3,3- heptafloro -7,7- dimetiloktandionatoeuropium (III), Eu $(fod)_3$ ' tür (4-51). Bu molekül daha iyi çözülür ve daha az bazik olan gruplarla da kompleks yapar.



4-50



4-51

Kaydırma reaktifleri çeşitli ligantlar taşıyabilirler ve çoğu nadir toprak elementi kompleksleridirler. Bu reaktifler pek çok organik fonksiyonel grup ile kompleks yaparak o grubu taşıyan organik maddenin yapısı ile ilgili yararlı bilgiler edinilmesini sağlarlar. Bu fonksiyonel gruplar: alkoller, aminler, ketonlar, esterler, sulfoksitler, eterler, tiyoeterler, nitriller, oksimler, laktonlar, aldehidler ve diğerleridir. Lanthanid kaydırma reaktifleri ^{1}H dışında ^{19}F ve ^{13}C gibi diğer nükleuslarda da kullanılabilirler.

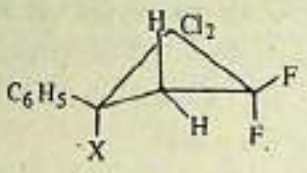
4. 8. 3 Çoklu Rezonans

Eğer karmaşık bir spin sisteminde sadece bazı protonlar bizi ilgilendiriyorsa istenmiyen nükleusların pikleri ışınlandırma ile yok edilebilir. Örneğin ABX sisteminde X nükleusunun ışınlandırılması ile spektrumu AB dörtlüsüne indirger.

4. 8. 4 Döteryumla Değiştirme

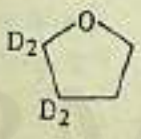
Işınlandırmaya seçenek olarak, istenmeyen protonlar sentetik olarak döteryumla değiştirilir. 4-52' de H-C-C-F visinal eşleşmesi konformasyon bilgisi için gereklidir. Eğer X hidrojense, ABCXY gibi beş spinli bir spektrum, analiz için çok karmaşık olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



4-52

Benzil protonlarının frekansı metilen protonlarına çok yakın olduğundan çift ışınlandırma yerine molekül X=D şeklinde sentezlenmiştir. Daha küçük ABXY spin sistemi kolaylıkla analiz edilir. Döteryum frekansında yapılan ışınlandırma, benzil döteryumundan kaynaklanan küçük eşleşmeleri yok etmek için gereklidir (Şekil 4-11). $A_2A'_2B_2B_2'$spin sistemine gömülmüş, tetrahidrofuranın sadece iki α, β eşleşmesi vardır. 2,2,3,3-d_4 türevinin sentezi (4-53) problemi AA'BB' dört spin sistemine indirerek visinal eşleşmelerin de elde edilmesini sağlamış oldu.

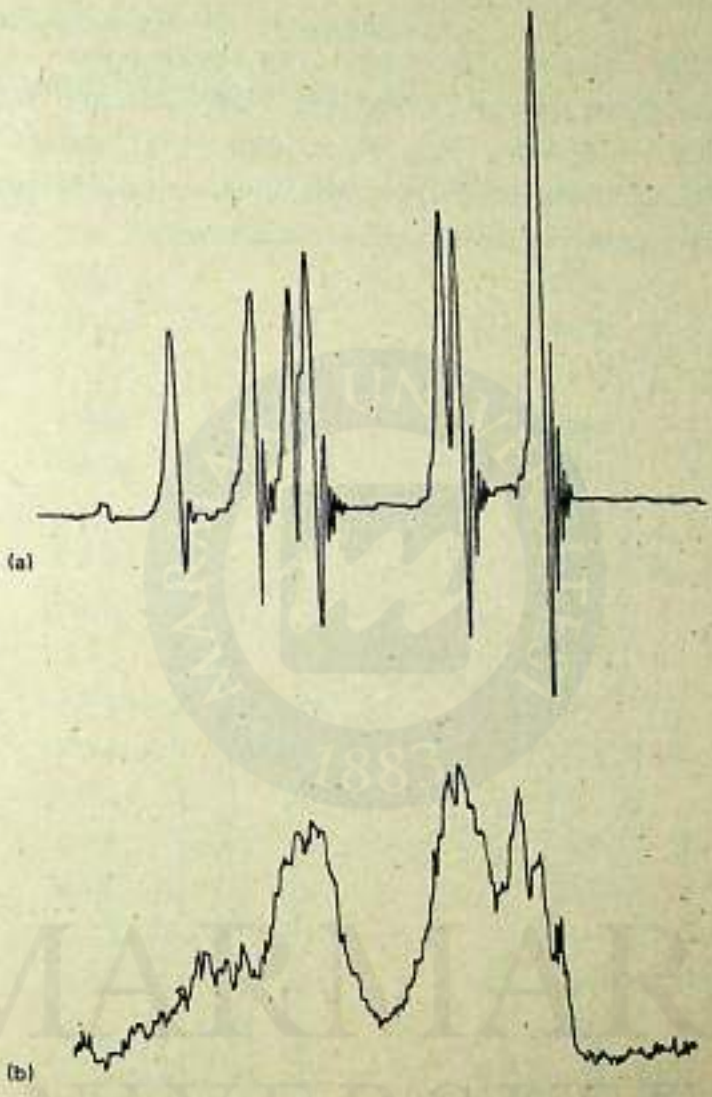


4-53

4.8.5 Uydu Spektrumu

Karbon-13'ün doğal bolluğu, değişik karbon atomları üzerinde bulunan kimyasal olarak eşit protonlar arasındaki eşleşmelerin ölçülmesi için uygun bir yol sağlar. Moleküllerin yaklaşık % 1,1' nin spin sistemi H-^{12}C-^{13}C-H' dir. ^{13}C' üzerindeki proton karbon-13'ün bulunmadığında da aynı yerde rezonansa geçer. Büyük bir bağ ^{13}C-^{1}H eşleşmesi, merkez bandının her iki tarafında ve 1/2 J (^{13}C-^{1}H) uzaklığında uydu denilen, çoklu pikler verir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

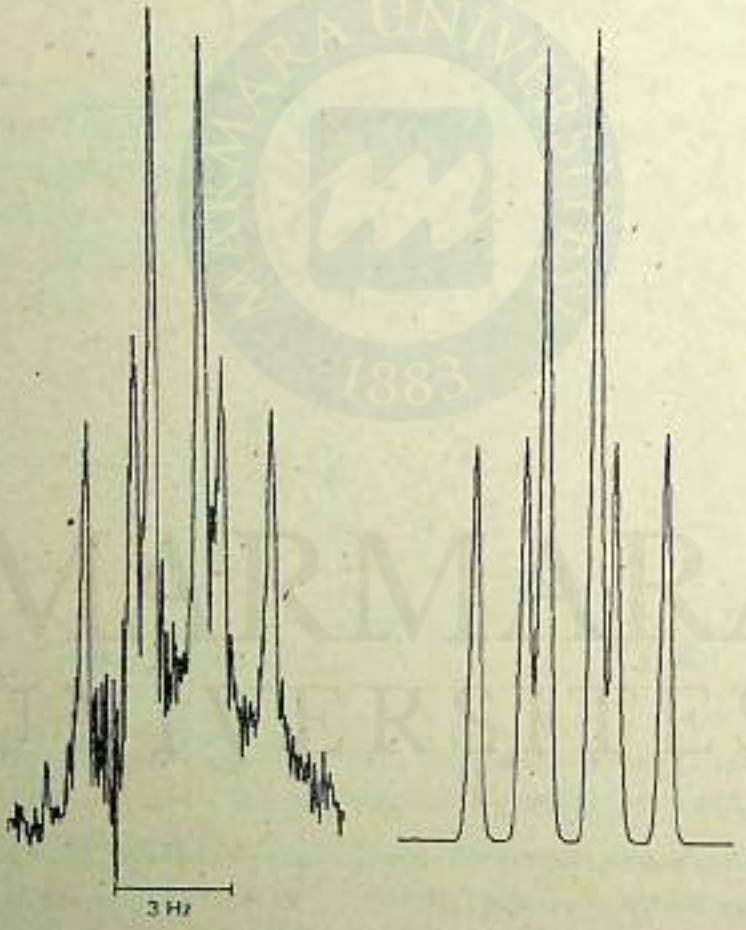


Şekil 4-11. (a) 1,1- Difloro -2,2- dikloro-3- fenil siklobütan -d_3' nin döteryum ışınlamalı ve (b) ışınlamasız 60 MHz'lik proton spektrumu.

Merkez bandından her iki yana ayrılmış yan bantlar, etkili kimyasal kayma farkını vererek, H-^{12}C ve H-^{13}C uydusundaki H-H eşleşmesinin gözlenmesini sağlar. Şekil 4-12 siklopropen üzerindeki alkenik proton uydu spektrumunu vermektedir. ^{13}C -karbon üzerinde bulunan alkenik proton diğer alkenik proton ve diğer iki metilen protonları ile de eşleştiğinden uydu üçlünün ikilisi şeklindedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Analitik amaçlar için diğer uydu spektrumlar da kullanılmaktadır. Örneğin azot (^{15}N), silizyum (^{29}Si), selenyum (^{77}Se), kadmiyum (^{111}Cd, ^{113}Cd), kalay ^{117}Sn, ^{119}Sn), tellür (^{125}Te), platin (^{195}Pt) ve civa (^{199}Hg) gibi atomlar 1/2 spin isotoplarına sahip olduklarından proton spektrumunda çok faydalı uydu rezonansı verirler.



Şekil 4-12 Siklopropenin alkenik protonlarının ^{13}C uydu spektrumları, gözlenen (solda) hesap edilen (sağda) aşağı alan 90 MHz spektrumu.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4. 9 Eşleşme Sabitleri Çizelgeleri

Çizelge 4-1 Bir Bağ Eşleşmesi (Hz)

^{13}C-^{1}H	CH_3CH_3	125	^{13}C-^{19}F	CF_3CF_3	259
	$(CH_3)_4Si$	118		CF_3I	345
	CH_3Li	98		C_6F_6	362
	$(CH_3)_3N$	132	^{13}C-^{31}P	CH_3PH_2	9,3
	CH_3CN	136		$(CH_3)_3P$	-13,6
	$(CH_3)_2S$	138		$(CH_3)_4P^+T^-$	56
	CH_3OH	142	^{13}C-^{15}N	CH_3NH_2	-4,5
	CH_3F	144		$C_6H_5NH_2$	-11,43
	CH_3Cl	150		$CH_3(CO)NH_2$	-14,8
	CH_2Cl_2	177		$CH_3C\equiv N$	-17,5
	$CHCl_3$	208		Piridin	+0,62
	Sikloheksan	125		Piridinyum	-11,85
	Siklobütan	136		$CH_3HC=N$-OH	-4,0 ve 2,3
	Siklopropan	162		(E, Z)	
	Tetrahidrofuran(α, β)	145, 133	^{15}N-^{1}H	CH_3NH_2	-64,5
	Norbornan(C1)	142		$C_6H_5NH_2$	-78,5
	Bisiklo(1.1.1)pent(C1)	164		CH_3CONH_2	-89
	Siklohexen (C1)	157		Piridinyum	-90,5
	Benzen	159		HCN^+H	-134
	1,3-Siklopentadien(C2)	170		$(C_6H_5)_2C=NH$	-51,2
	$CH_2=CHBr$(gem)	197	^{15}N-^{15}N	Azoksibenzen	12,5
	Asidaldehid(CHO)	172		Fenilhidrazin	6,7
	Piridin (α, β,γ)	180,157,160	^{15}N-^{31}P	$C_6H_5NHP(CH_3)_2$	+53,0
	Allen	168		$[(CH_3)_2N]_3P=O$	-26,9
	Propin (≡CH)	248	^{31}P-^{1}H	$(C_6H_5(C_6H_5CH_2)$ $(PO)H$	474
			^{31}P-^{31}P	$(CH_3)_2P$-$P(CH_3)_2$	-179,7

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 4-2 Geminal Proton-Proton (H-C-H) Eşleşmesi (Hz)

CH_4	-12,4	$CH_2=CH_2$	+ 2,3
$(CH_3)_4Si$	-14,1	$CH_2=O$	+40,22
$C_6H_5CH_3$	-14,4	$CH_2=NCH$	9,95
$CH_3(CO)CH_3$	-14,9	$CH_2=CHF$	-3,2
CH_3CN	-16,9	$CH_2=CHNO_2$	-2,0
$CH_2(CN)_2$	-20,4	$CH_2=CHOCH_3$	-2,0
CH_3OH	-10,8	$CH_2=CHBr$	-1,8
CH_3Cl	-10,8	$CH_2=CHCl$	-1,4
CH_3Br	-10,2	$CH_2=CHCH_3$	2,08
CH_3F	-9,6	$CH_2=CHCO_2H$	1,7
CH_3I	-9,2	$CH_2=CHC_6H_5$	1,08
CH_2Cl_2	-7,5	$CH_2=CHCN$	0,91
Siklobeksan	-12,6	$CH_2=CHLi$	7,1
Siklopropan	-4,3	$CH_2=C=C(CH_3)_2$	-9,0
Aziridin	+1,5		
Oksiran	+5,5		

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 4-3 Visinal Proton-Proton (H-C-C-H) Eşleşmesi (Hz)

CH_3CH_3	8,0	$CH_2=CH_2$ (cis, trans)	11,5, 19,0
$CH_3CH_2C_6H_5$	7,62	$CH_2=CH$ Li (")	19,3, 23,9
CH_3CH_2CN	7,60	$CH_2=CHCN$ (")	11,75, 17,92
CH_3CH_2Cl	7,23	$CH_2=CHC_6H_5$ (")	11,46, 18,59
$(CH_3CH_2)_3N$	7,13	$CH_2=CHCO_2H$ (")	10,2, 17,2
CH_3CH_2OAc	7,12	$CH_2=CHCH_3$ (")	10,02, 16,81
$(CH_3CH_2)_2O$	6,97	$CH_2=CHCl$ (")	7,4, 14,8
CH_3CH_2Li	8,90	$CH_2=CHOCH_3$ (")	7,0, 14,1
$(CH_3)_2CHCl$	6,4	ClHC = CHCl (")	5,2, 12,2
$ClCH_2CH_2Cl$ (saf halde)	5,9	Siklopropen (1-2)	1,3
$Cl_2CHCHCl_2$ (")	3,06	Siklobüten (1-2)	2,85
Siklopropan (cis,trans)	8,97, 5,58	Siklopenten (1-2)	5,3
Oksiran (cis, trans)	4,45, 3,10	Sikloheksen (1-2)	8,8
Aziridin (cis,trans)	6,0, 3,1	Benzen	7,54
Siklobütan (cis,trans)	10,4, 4,9	C_6H_5Li (2-3)	6,73
Siklopentan (cis,trans)	7,9, 6,3	$C_6H_5CH_3$ (2-3)	7,64
Tetrahidrofuran (α-β: cis,trans)	7,94, 6,14	$C_6H_5CO_2CH_3$ (2-3)	7,86
Siklopenten (3-4: cis,trans)	9,36, 5,72	C_6H_5Cl (2-3)	8,05
Sikloheksan (ort.: cis,trans)	3,73, 8,07	$C_6H_5CH_3$ (2-3)	8,30
Sikloheksan (ax-ax)	12,5	$C_6H_5NO_2$ (2-3)	8,36
Sikloheksan (eq-eq, ax-eq)	3,7	$C_6H_5N(CH_3)_2$ (2-3)	8,40
Piperidin (ort, α-β: cis,trans)	3,77, 7,88	Naftalin (1-2,2-3)	8,28, 6,85
Oksan (ort. α-β: cis,trans)	3,87, 7,41	Furan (2-3,3-4)	1,75, 3,3
Sikloheksanon (ort. α-β: cis,trans)	5,01, 8,61	Pirrol (2-3,3-4)	2,6, 3,4
Sikloheksen (3-4:cis,trans)	2,95, 8,94	Piridin (2-3,3-4)	4,88, 7,67

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çizelge 4-4 $^1J(^{13}C-^1H)$' den Başka Karbon Eşleşmeleri (Hz)

CH_3CH_3	-4,8	$CH_3{-}CH_3$	34,6
CH_3CH_2Cl	2,6	CH_3CH_2CH	37,7
$Cl_2CH{-}CHCl_2$	+1,2	CH_3CHO	39,4
Siklopropan(^2J)	-2,6	$CH_3C{\equiv}N$	56,5
$(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)_2$	5	$CH_3CO_2C_2H_5$	58,8
$(CH_3)_2C{=}O$	5,9	$CH_2{=}CH_2$	67,2
$CH_3(CO)H$	26,7	$CH_2{=}CHCN$	74,1
$CH_3CH{=}O(CH_3)_2$	4,8	C_6H_5CN (ipso)	80,3
$CH_2{=}CH_2$	-2,4	$C_6H_5NO_2$(1,2)	55,4
$CHCl{=}CHCl$ (cis,trans)	16,0, 0,8	$HC{\equiv}CH$	170,6
CH_2 = CHBr (cis,trans)	-8,5, +7,5	$(CH_3CH_2)_3P$	+14,1
Benzen ($^2J(CH)$,$^3J(CH)$)	+1,0, +7,4	$(CH_3CH_2)_4P^+Br^-$	-4,3
$CH_3C{=}CH(CH_3){=}CH$	-10,6, +50,8	$(CH_3O)_3P$	+10,05
CF_3CF_3	46,0	$(CH_3O)_3P{=}O$	-5,8
$CH_3(CO)F$	59,7		
$Cl_2C{=}CF_2$	44,2		

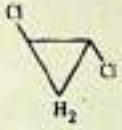
Çizelge 4-5 Bir Bağdan Uzak Azot-15 Eşleşmeleri (Hz)

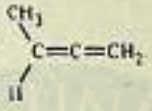
CH_3NH_2	-1,0	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	1,2
Pirrol (NHCH)	-4,52	CH_3CONH_2	9,5
Piridin (NCH)	-10,76	CH_3CN	3,0
Piridinyum (HNCH)	-3,01	Piridin (NCC)	+2,53
$(CH_3)_2NCHO$ (CH_3CHO)	+1,1, -15,6	Piridinyum(HNCC)	+2,01
H-CN	8,7	Anilin (NCC)	-2,68
$H_2N(CO)CH_3$	1,3	Pirrol (HNCC)	-3,92
Pirrol (HNCCH)	-5,39	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	1,4
Piridin(NCCH)	-1,53	Piridin (NCCC)	-3,85
Piridinyum(HNCCH)	-3,96	Piridinyum (HNCCC)	-5,30
CH_3-CN	-1,7	Anilin (NCCC)	-1,29

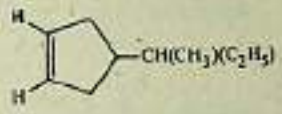
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

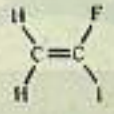
4-1 Aşağıda gösterilen protonların homotopik, enantiotopik, diastereotopik veya magnetik olarak eşit olup olmadıklarını belirtiniz.

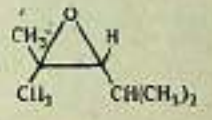
a. 

b. 

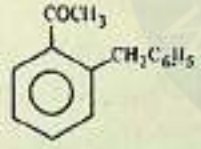
c. 

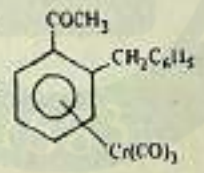
d. 

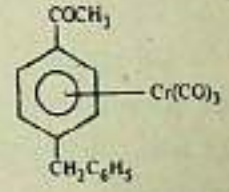
e. 

f. 

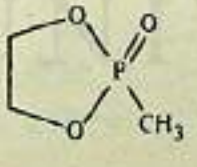
(İki cevap, her iki geminal metiller için bir tane)

g. 

h. 

i. 

4-2 Aşağıdaki moleküller için spin gösterimi nelerdir (AX, AMX, AA' XX', gibi). Sadece önemli izotopu düşünün.

a. 

b. $Ph(CH_3)P—P(CH_3)Ph$

(Aromatik protonu düşünmeyin)

c. 

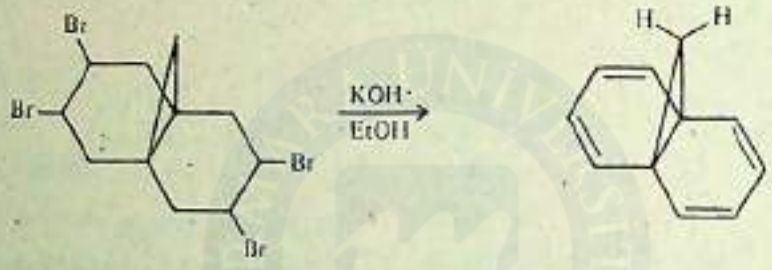
d. 

(Çok yavaş halka tersinmesini düşünün)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4-3 Dirac vektör modelini kullanarak neden H_A-C-C-H_B üç bağ eşleşmesinin pozitif olduğunu açıklayın.

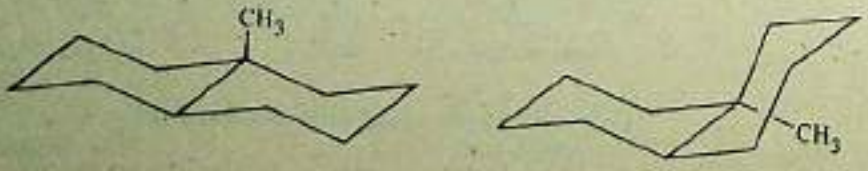
4-4 Aşağıdaki molekülden iki mol HBr'ün elimasyonu gösterilen siklopropanı vermelidir. İzole edilmiş üründe köprü CH_2 grubunun $^1J(^{13}C\text{-}^1H)$ eşleşmesi 142 Hz' dir. Ürün yapısına bakarak bunu açıklayınız.



4-5 Thian -1- oksit A ve B olmak üzere iki izomere sahiptir. α-protonları arasındaki gözlenen geminal eşleşme sabitleri bir izomerde - 13,7 Hz' , diğerinde ise - 11,7 Hz' dir. Hangi sabit hangi izomere aittir, ve neden?

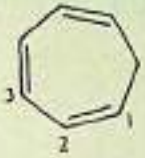


4-6 Neden *trans*-dekalindeki metil grubunun çizgi kalınlığı (çizgi genişliği) *cis* -dekalindeki metil grubunun çizgi kalınlığından daha büyüktür açıklayınız?

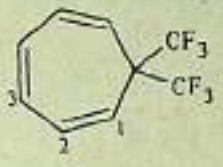


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4-7 Sikloheptatriende (A) J_{23} 5,3 Hz' olduğu halde bistrifluorometil türevinde (B) J_{23} 6,9 Hz' dir? Açıklayınız.

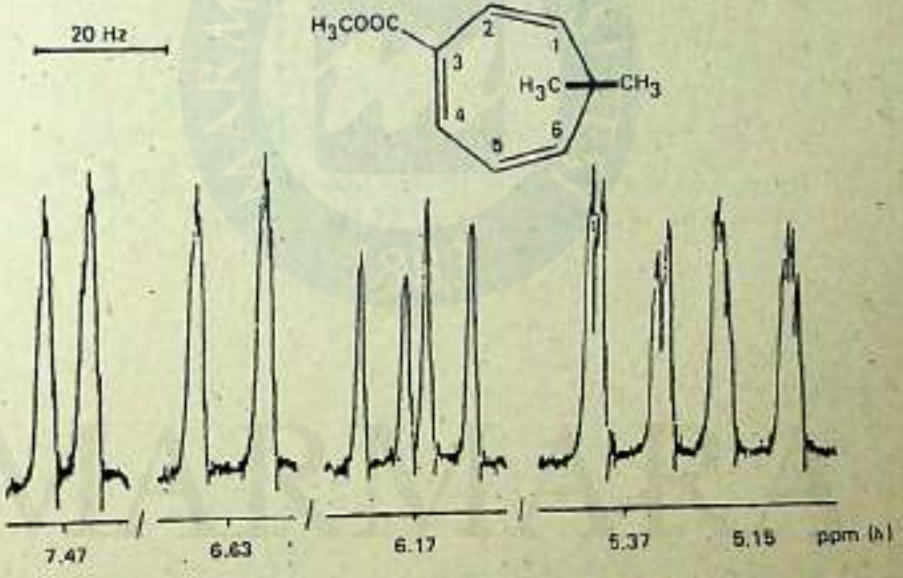


A

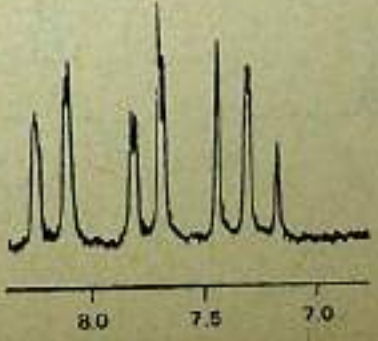


B

4-8 Thujik esterin ^1H spektrumunu analiz edin. CH_3 rezonansları burada gösterilmemiştir. Her protonun rezonansını belirterek yaklaşık eşleşme sabitlerini verin. Kimyasal kayma değerlerinizi açıklayınız.



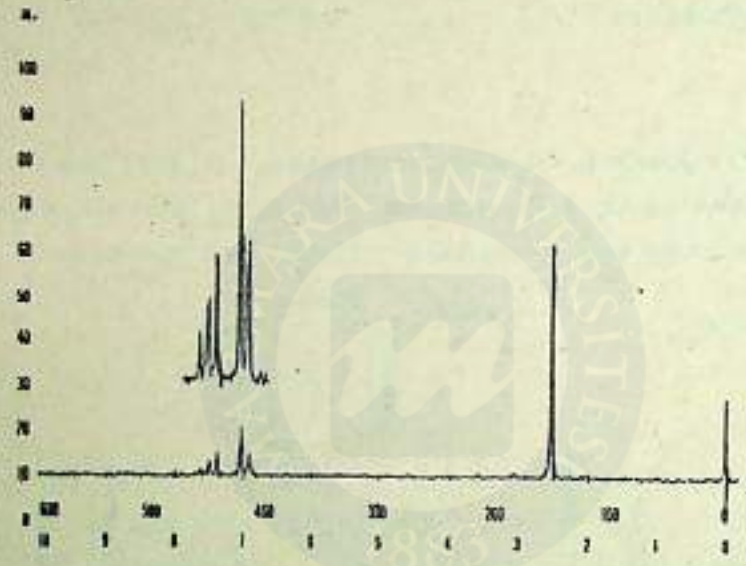
4-9 1- Bromo naftalinin bromlanması ^1H spektrumu aşağıda gösterilen dibromo izomerini vermektedir. Yapısı nasıldır? Spektral gösterimi verin ve açıklayınız, AB, ABX v.b.



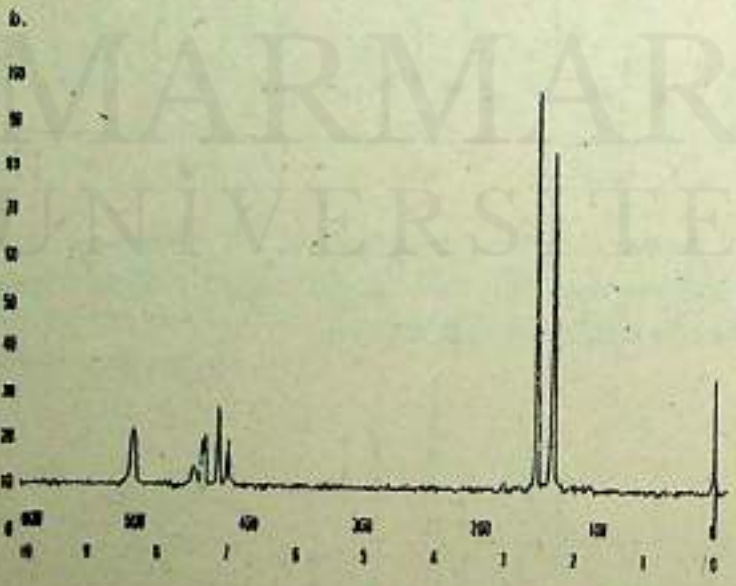
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4-10 Aşağıdaki dört spektrum dimetil pridine aittir (Lutidin). Kimyasal kayma değerlerinden ve eşleşme sabitlerinin şeklinden metil gruplarının yerlerini bulunuz. Aralıkların birinci dereceden olduğunu varsayınız.

a.

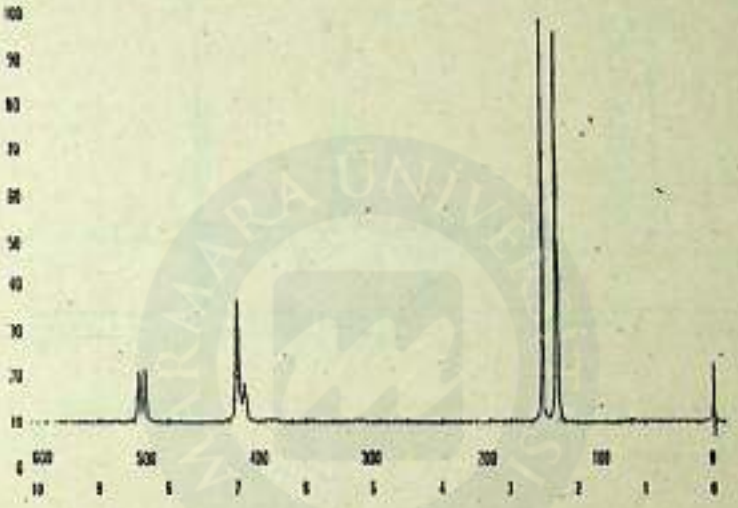


b.

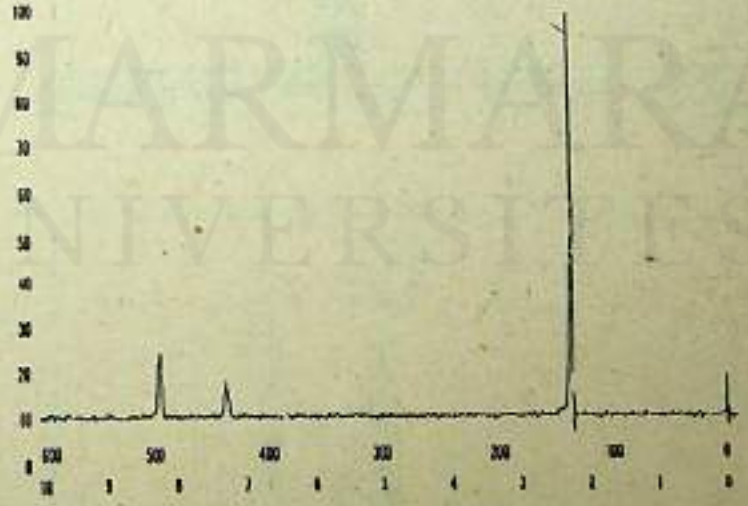


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c.



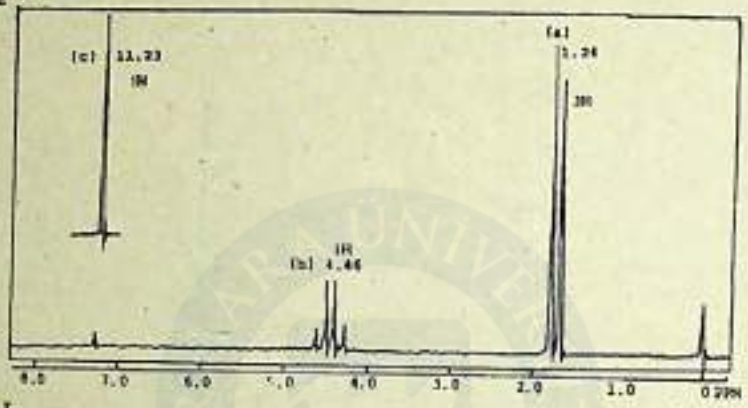
d.



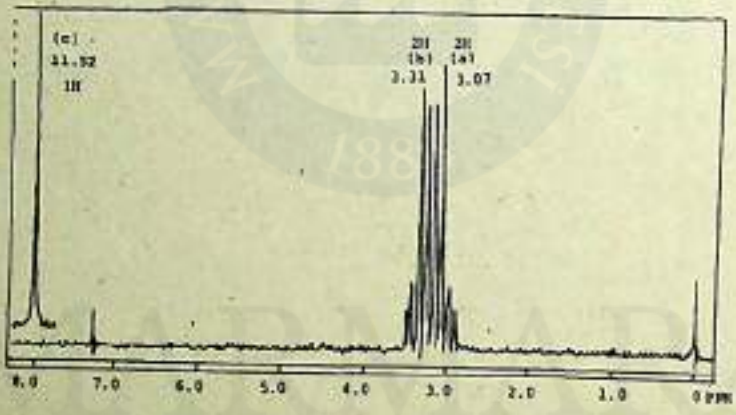
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4-11 Aşağıda kapalı formülleri sol üst köşede verilen moleküllerin ^{1}H-NMR spektrumlarını inceleyerek açık yapılarını tahmin ediniz.

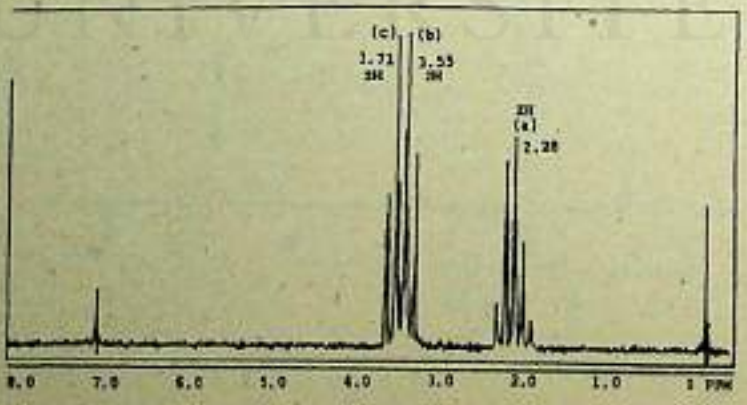
$C_3H_5O_2Cl$



$C_3H_5O_2I$

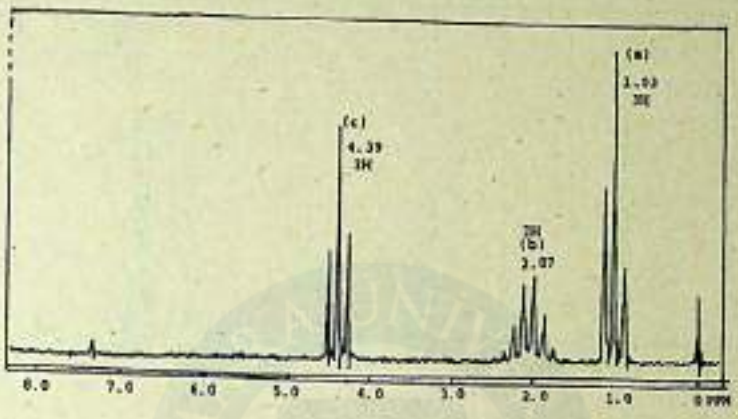


C_3H_6ClBr

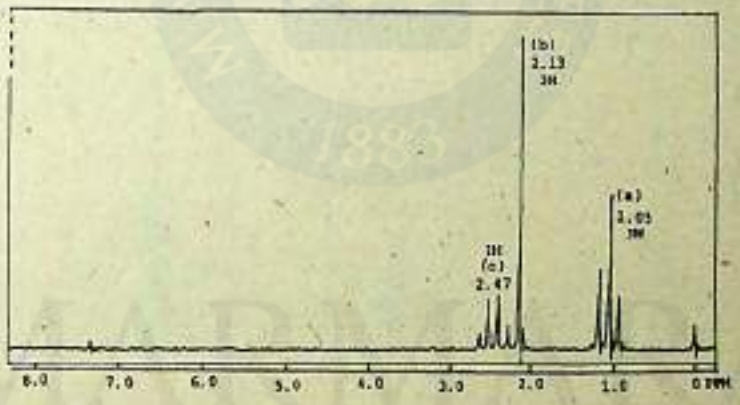


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

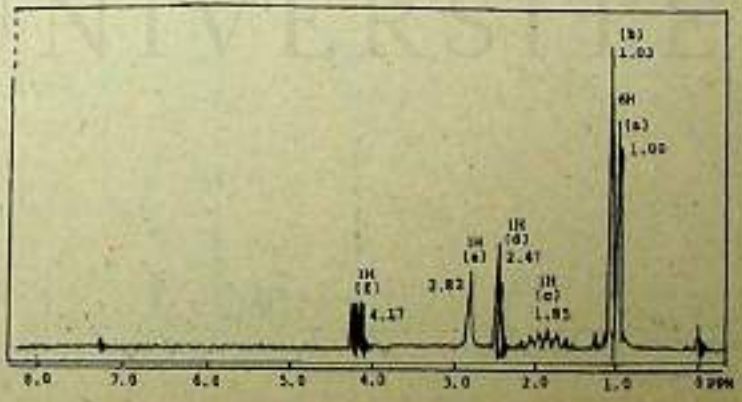
$C_3H_7O_2N$



C_4H_8O

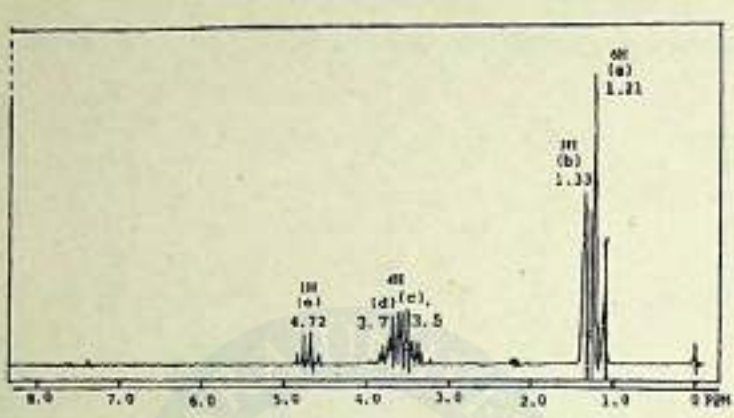


$C_6H_{10}O$

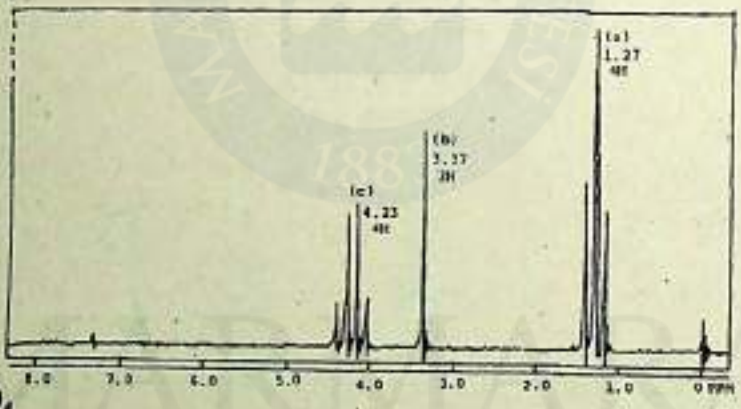


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

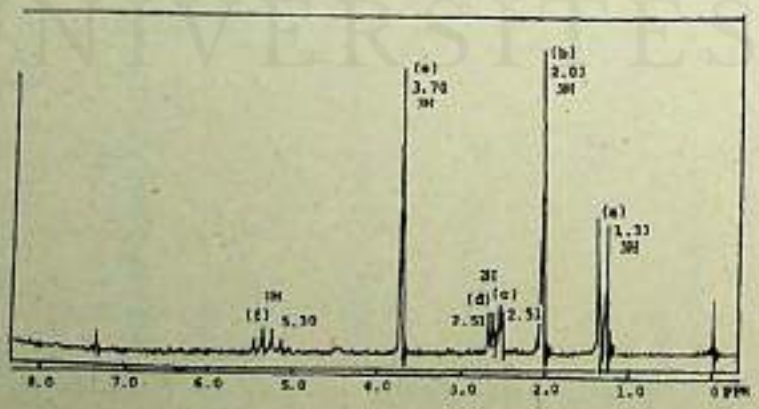
$C_6H_{14}O_2$



$C_7H_{12}O_4$

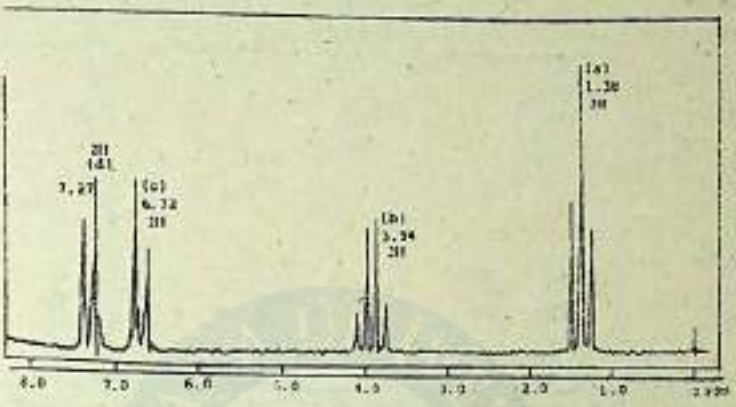


$C_7H_{12}O_4$

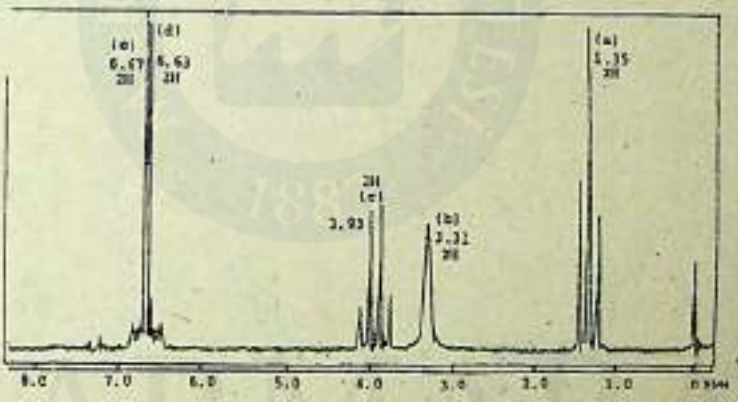


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

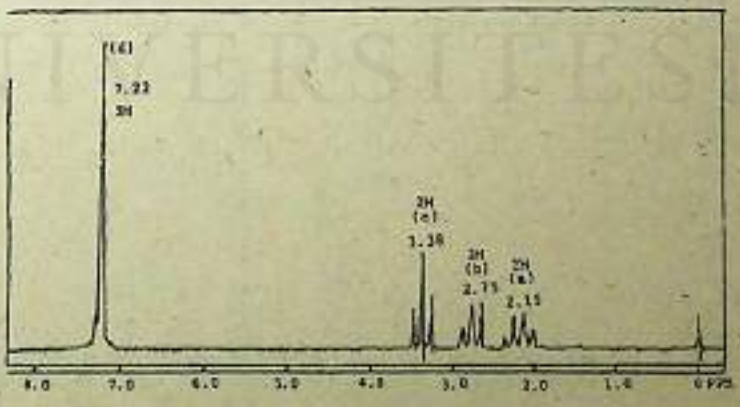
C_8H_9OBr



$C_8H_{11}ON$

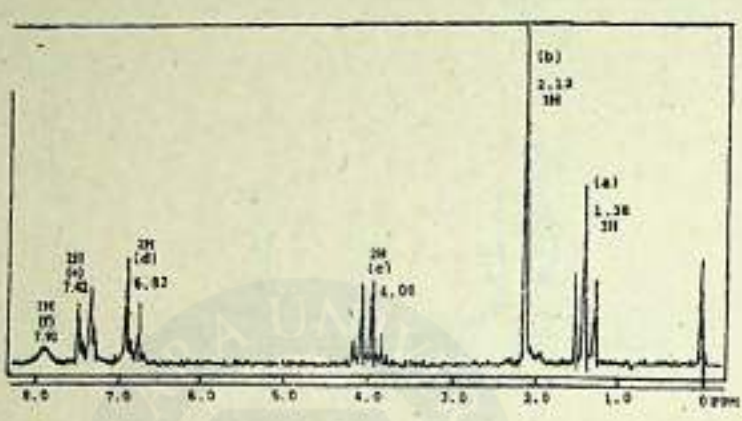


$C_9H_{11}Br$

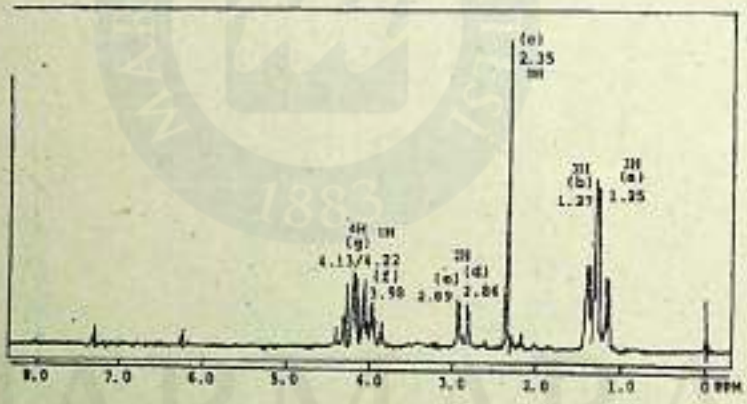


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

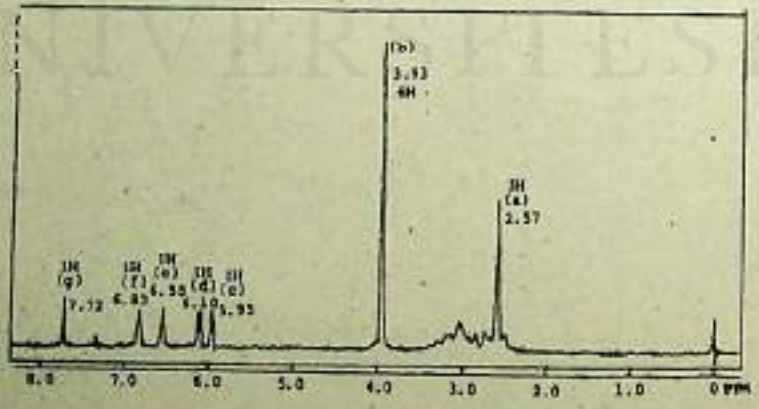
$C_{10}H_{13}O_2N$



$C_{10}H_{16}O_5$

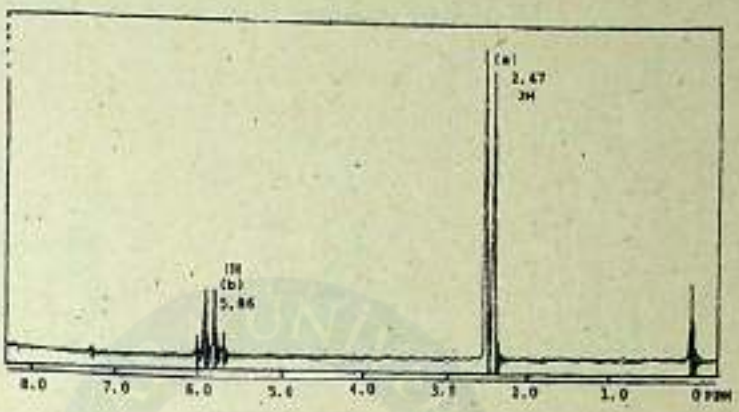


$C_{20}H_{21}O_4N$

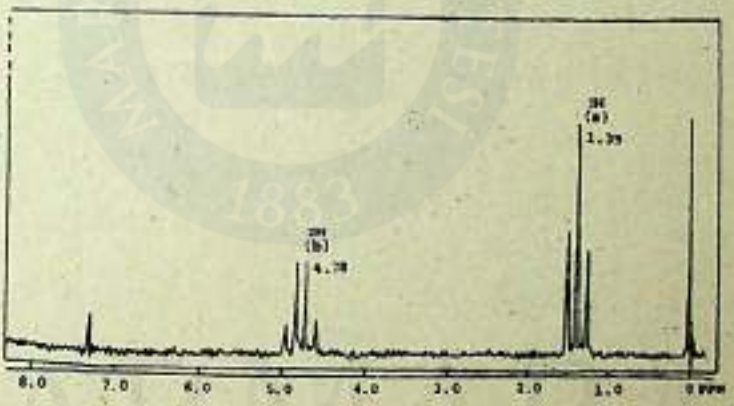


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

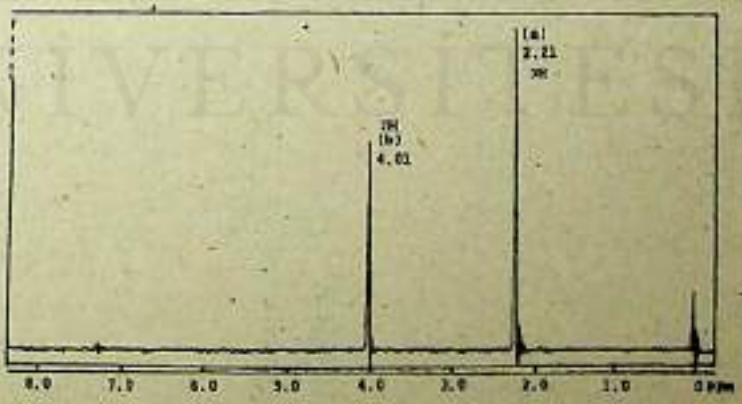
$C_2H_4Br_2$



$C_2H_5O_2N$

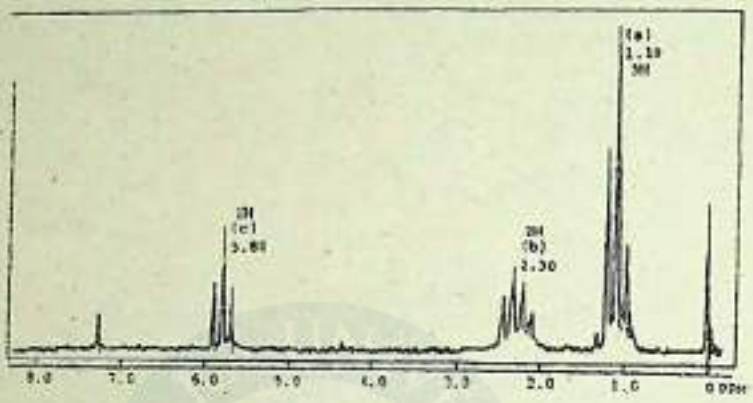


$C_3H_5Cl_3$

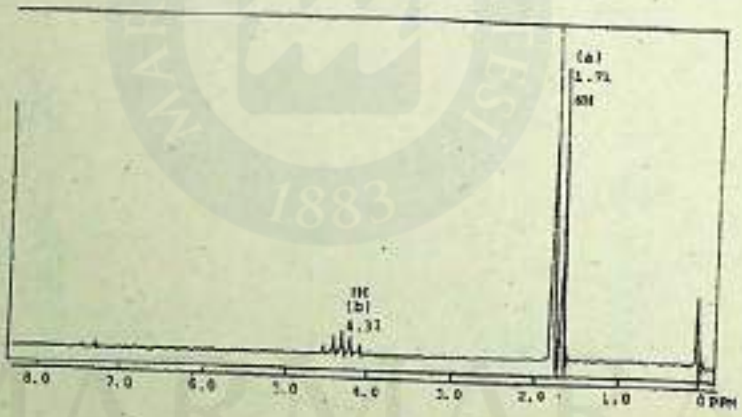


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

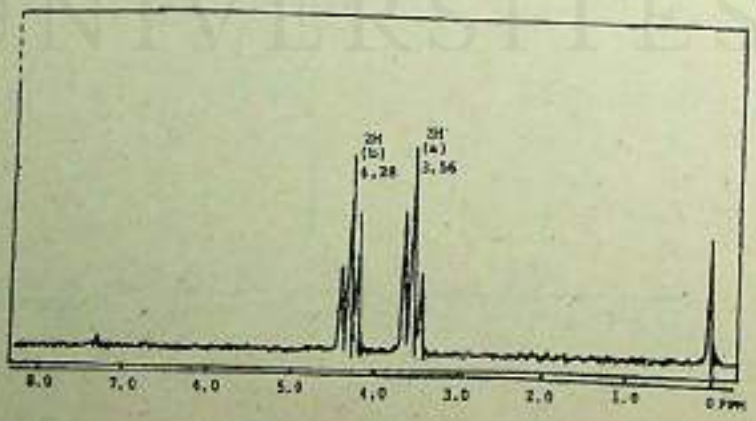
$C_3H_6O_2NCl$



C_3H_7Br

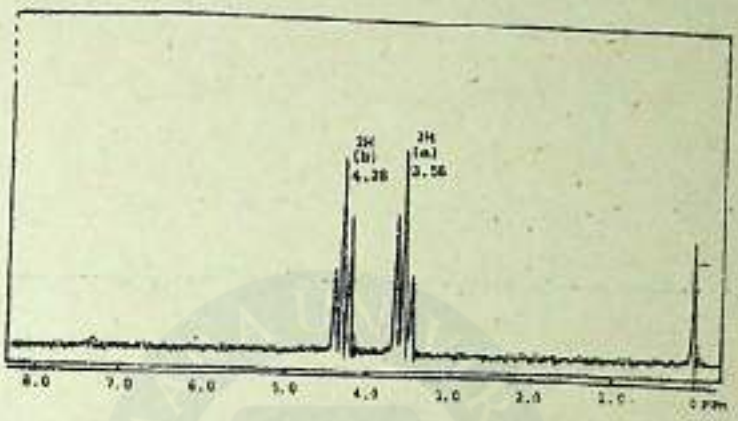


C_4H_7N

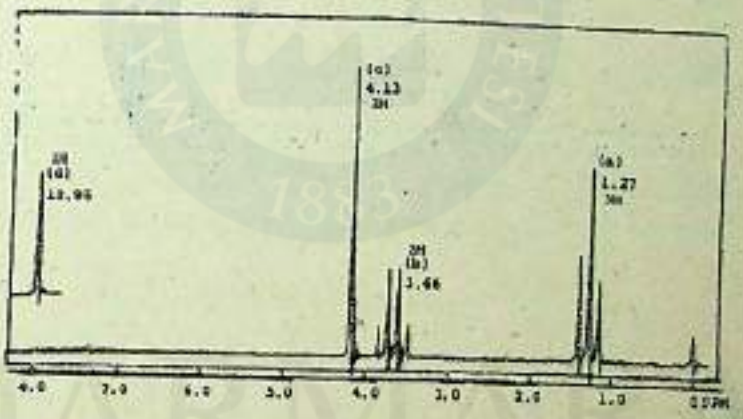


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$C_3H_4O_2$



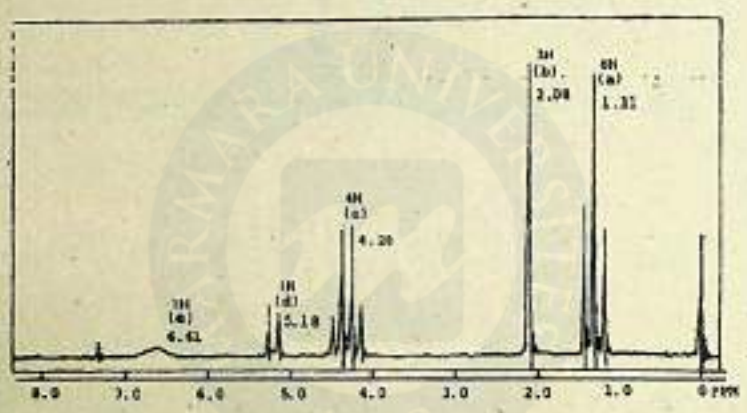
$C_4H_6O_3$



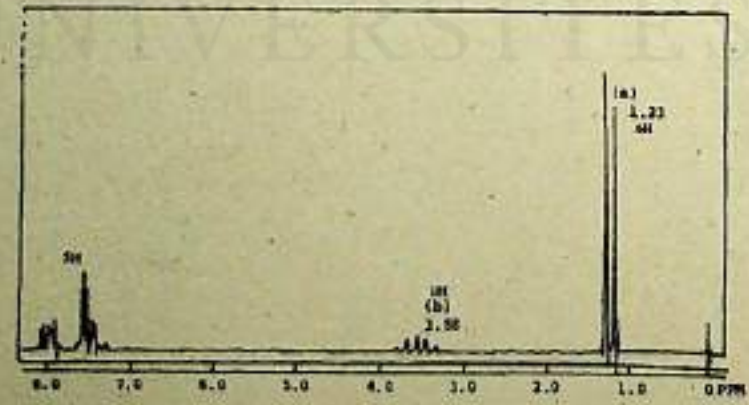
MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$C_9H_{16}O_5N$

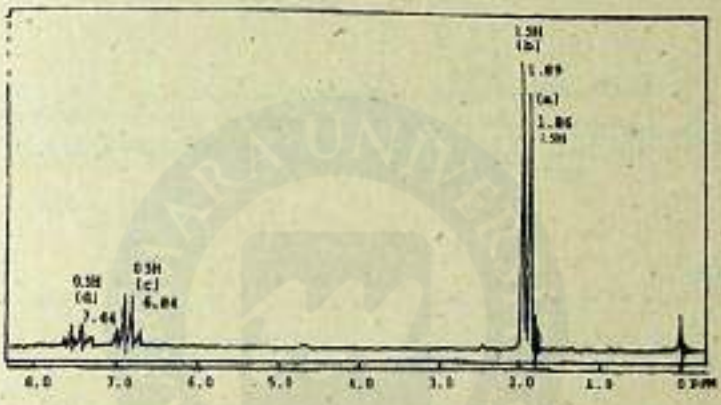


$C_{10}H_{12}O$



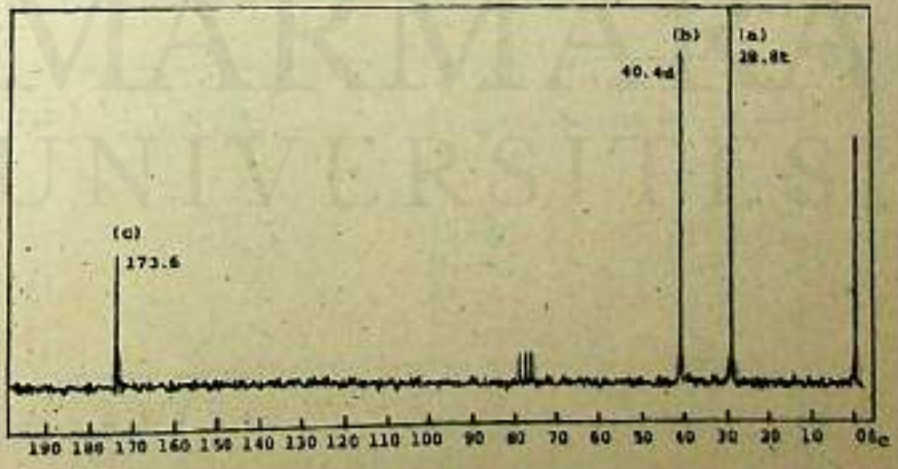
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

C_2H_5ON



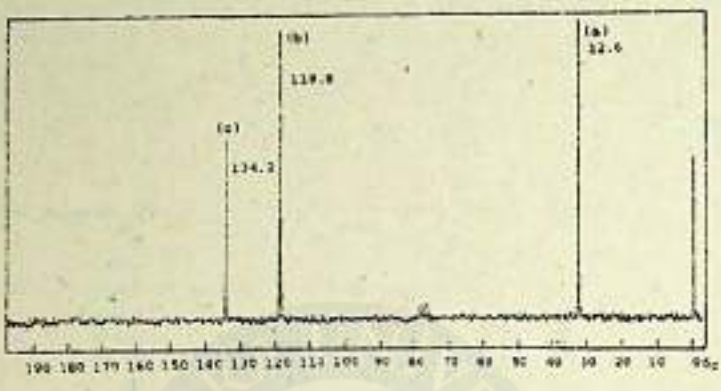
4-12 Aşağıda kapalı formülleri sol üst köşede verilen moleküllerin ^{13}C-NMR spektrumlarını inceleyerek bu moleküllerin açık yapılarını tahmin ediniz.

$C_3H_4O_2Br_2$

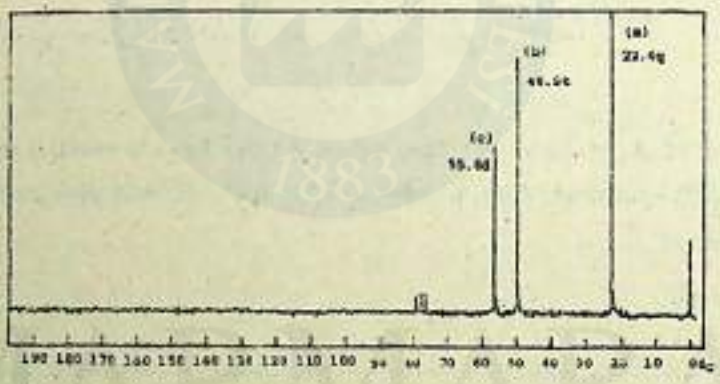


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

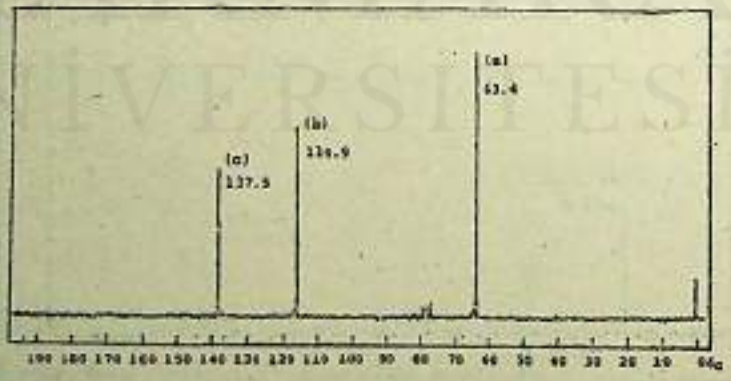
C_3H_5Br



$C_3H_6Cl_2$

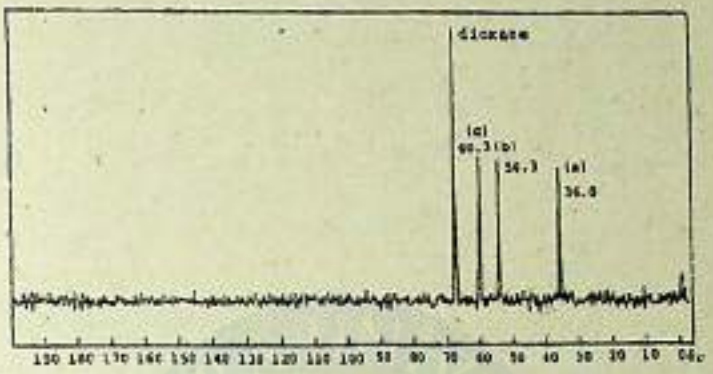


C_3H_6O

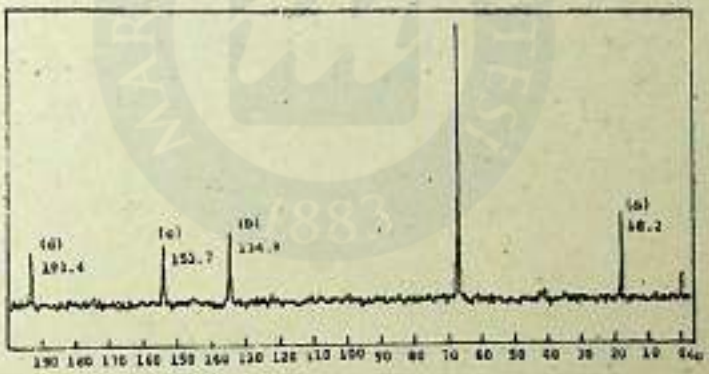


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

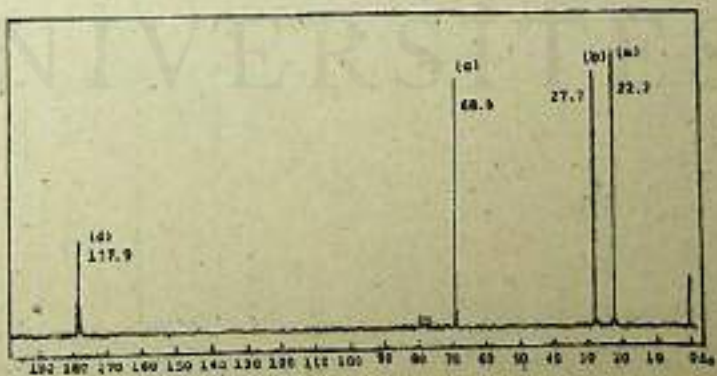
C_3H_9ON



C_4H_6O

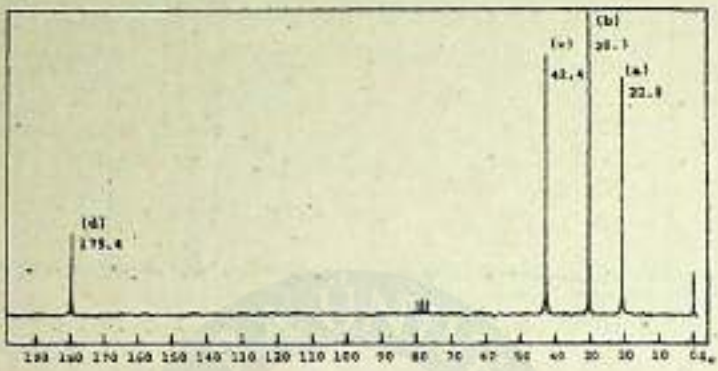


$C_4H_6O_2$

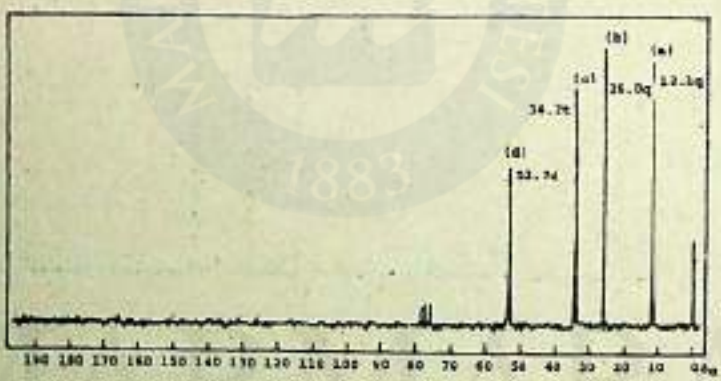


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

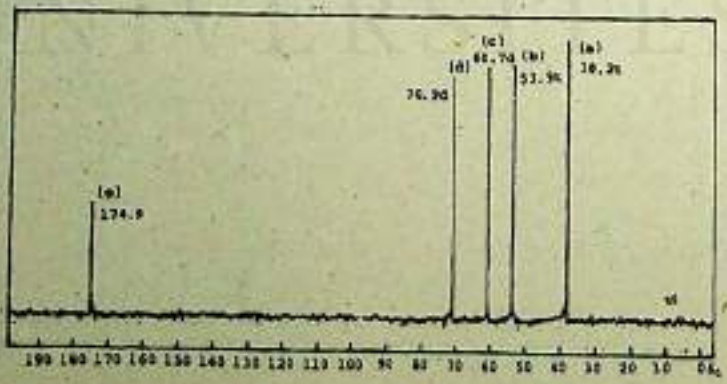
C_4H_7ON



C_4H_9Br

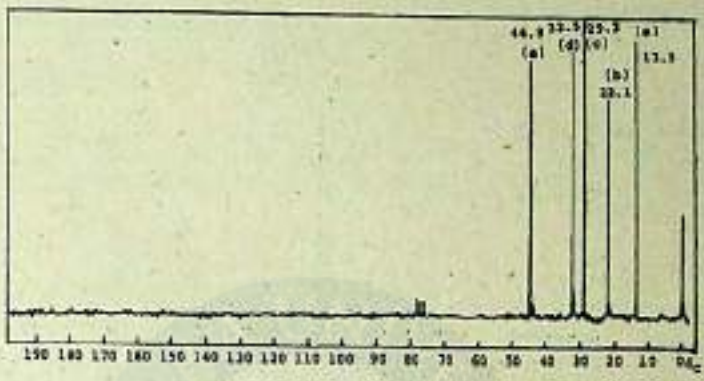


$C_5H_9O_3N$

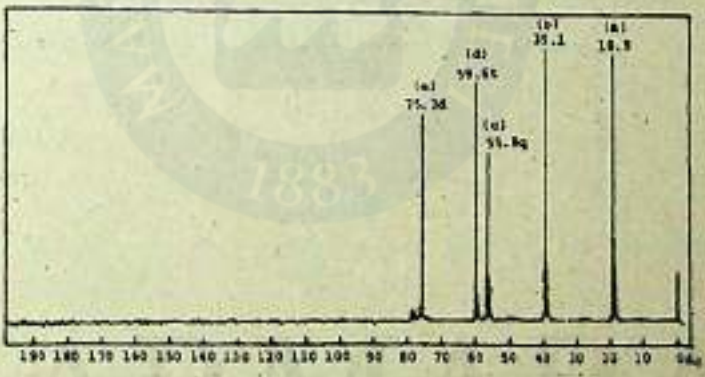


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

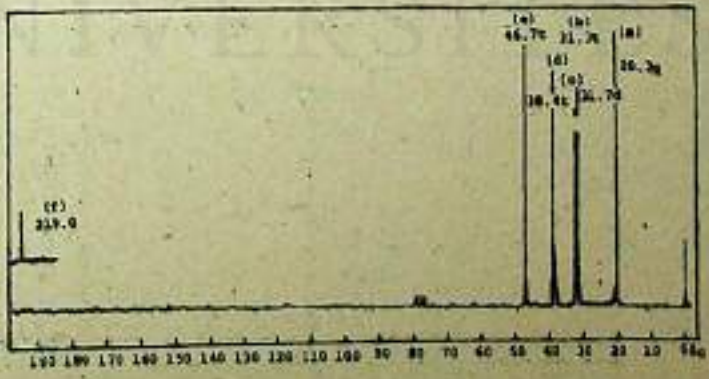
$C_6H_{11}Cl$



$C_6H_{12}O_2$

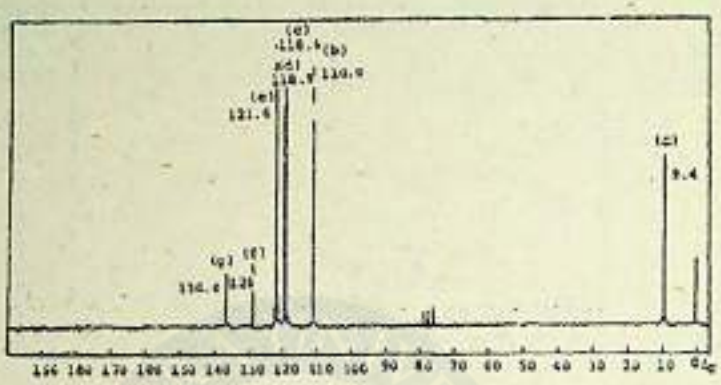


$C_6H_{10}O$

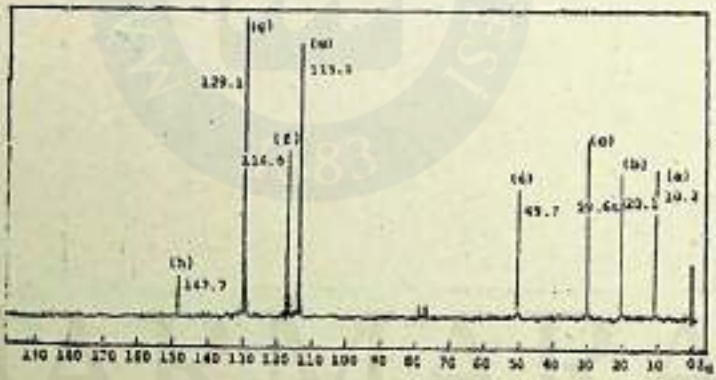


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

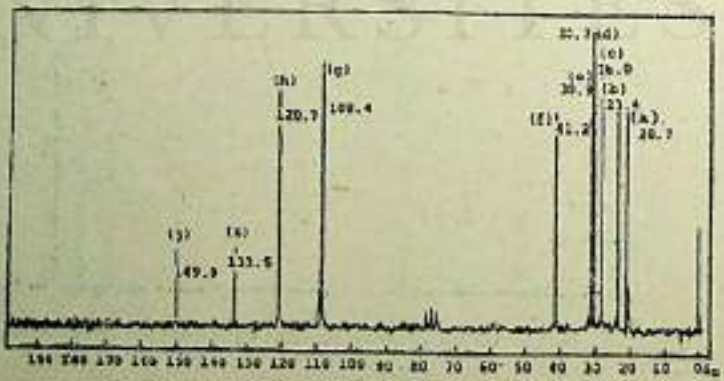
C_9H_9N



$C_{10}H_{15}N$



$C_{10}H_{16}$



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

4.1 Eşleşme (genel olarak): NMR, A Specialist Report, The Chemical Society, London.

4.2 Magnetik eşitlik : K. Mislow, M. Rabon, Top. Stereochem., **1**, 1 (1966); W.H. Pirkle; D.J. Hoover, Top. Stereochem., **13**, 263 (1982)

4.3 Direkt bağla eşleşmeler: J.H. Goldstein, vs. Watts, L.S. Ratter, Progr. NMR Spectrosc., **8**, 103 (1971).

4.4 Geminal ve Visinal uzun mesafeli eşleşmeler (H-H): M. Barfield, R.J. Spear, S.Sternhell, Chem. Rev. **76**, 593 (1976).

4.5 Karbon-13 eşleşmeleri: J.L. Marshall, Karbon-Karbon ve Karbon-Proton NMR eşleşmeleri, Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL, 1983.

4.6 Flour-19 eşleşmeleri: J.M. Emsley, L. Phillip, ve V.Wray, Progr. NMR Spectrosc., **10**, 82 (1977).

4.7 Fosfor-31 eşleşmeleri: E.G.Finer ve R.K Harris, Progr. NMR spectrosc., **6**,61 (1970).

4-8 Sıvı kristaller ve yönlenmiş moleküller: L.Lunazi, Determ. Org. Struc. Phys. Meth. **6**, 335 (1976); J.W. Emsley ve J.C. Lindon, "NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents", Pergamon, Oxford 1975

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM 5

NÜKLEER MAGNETİK REZONANSTA ÖZEL KONULAR

5-1 Dinamik İşlemler:

Kısım 2-9'da belirtildiği gibi, spektral değişikliklerin kullanılması iie kinetik bilgilerin elde edilmesine dinamik nükleer magnetik rezonans (DNMR) metodu denir. Tipik bir DNMR deneyinde spektrum, değişik derişimlerde olduğu gibi, bir seri farklı sıcaklıklarda da kayıt edilir. Spektrum, unimoleküler (tek moleküllü) hız sabitinin değerine ve siklohekzanın dikey ve yatay protonlarında olduğu gibi (Şekil 2-14) uzaklığa göre değişir. Değişim yavaş olduğunda farklı ve ayrılmış rezonanslar elde edilir. Eğer değişim hızlı olursa, spektrum değişime giren piklerin ortalamasını verir. Orta sıcaklıklarda ise, bu iki aşırı noktalar arasında çok iyi tanımlanmış basamaklar oluştururlar. Maksimum genişlemenin olduğu noktaya koalisyon sıcaklığı (T_k) denir. Eşit yükseklikte yarılmamış iki pik için T_k'deki hız sabiti $\Pi\Delta\nu/\sqrt{2}$ ' dir (Şekil 2-14' deki gibi) ($\Delta\nu$ yavaş değişimde iki pik arasındaki uzaklık). Böylece NMR unimoleküler tepkimelerin hız sabitlerinin elde edilmesi için çok basit bir metot sağlar. Bilgisayar programları, spin-spin eşleşmesi, eşit olmayan popülasyonlar, ve birden fazla değişim uçları olan karmaşık spin sistemlerini de içeren durumlarda hız sabitlerinin türetilmelerinde kullanılır.

Bu metodlarla spektrum birkaç değişik sıcaklıkta bilgisayarlar yardımı ile üretilip, gerçek spektrumlarla karşılaştırılarak tam bir çizgi şekli analizi yapılır. Daha sonra birkaç sıcaklıkta hız sabitleri elde edilir.

Koalisyon sıcaklık metodu ile tek bir hız sabiti elde edilse bile k_c koalisyon değerindeki hız sabiti olma koşulu ile aktivasyon serbest enerjisi Denklem 5-1' yardımıyla hesap edilir.

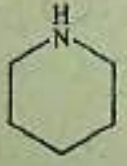
$$\Delta G_c^{\ddagger} = 2{,}3\ RT_k\ [10{,}32 + \log (T_k/k_c)] \qquad \textbf{(Denklem 5.1)}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Tam çizgi şekli analizi metodu, hız sabitini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verdiğinden, aktivasyon enerjisi (E_a) ve ön üstel faktör (A)' nın hesap edilmesi için Arrhenius grafiği oluşturulabilir veya aktivasyon entalpisi ve entropisi bu bilgilerden hesap edilebilir ($\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$). Sistematik hataları kontrol etmek için hem koalisyon sıcaklığı hem de çizgi şekli metodlarını kullanmak çok iyi bir fikirdir. -180°C – (+ 200 °C) aralığındaki ölçümlerde 4,5 - 27 kcal/mol aralığındaki ısı engelleri türetilebilir.

DNMR metodu ile kısıtlanmış dönmeler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çift ve tek bağ arasına düşen bağların enerji engelleri DNMR'nin inceleme alanına girer. Bunlar amidler, karbomatlar, tiyoaminler, enaminler, nitrozaminler, alkil nitritler, diazoketonlar, aminoboranlar ve aromatik aldehitlerdir. Tek bağlar arasındaki sterik engelleme, bifenillerde olduğu gibi DNMR sınırları içinde incelenebilecek yeterli değerler verirler. 2,2,3,3- tetraklorobütan gibi polihalojenlenmiş alkanların bile uygun sınırlar içerisinde engelleri vardır. Komşu iki atomunda eşleşmemiş elektron çifti bulunan moleküllerin de ölçülebilir enerji engeli bulunur. Örneğin hidrazinler, disülfidler, sulfonamidler ve aminofosfinler v.b.

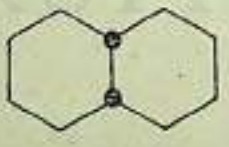
Halka dönüşmesi siklohekzanla sınırlı değildir. Dikey yatay dönüşüm engelli dönmeye bir örnektir ve piperidin (5-1), siklohekzen (5-2) gibi doymamış halkalar, *cis*-dekalin (5-3) gibi bitişik halkalar ve sikloheptatrien (5-4) gibi altı karbonludan büyük halkaları da içeren çok geniş bir grup için de geçerlidir.



5-1



5-2



5-3

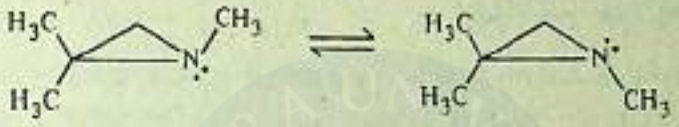


5-4

Aminler gibi bir çift eşleşmemiş elektonla birlikte, üç substitüe atomları bulunan moleküller de atomik çevrim denen bir işleme girebilirler ki bu enerji engelleri de DNMR metodu ile çalışılabilecek sınıra gi-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

rerler. Örneğin aziridindeki (5-5) iki metil grubu eğer dönüşüm çok hızlı ise eşit hale gelebilir. Özellikle bu dönüşüm için enerji engeli büyüktür (18-20 kcal/mol). Çünkü üçlü halkanın açı gerginliği yüksektir. Diğer yüksek halkalı azot içeren bileşikler ve düşük sıcaklıktaki düz zincirli aminler için de azot dönüşüm etkisi gözlenebilir.

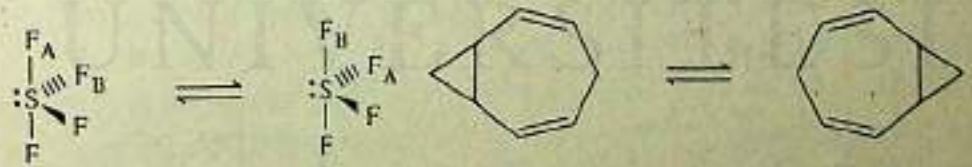


5-5

Eğer azot atomu elektron çeken bir grup ile değiştirilirse (okzazolidinler ve N-kloraminler) enerji engeli önemli ölçüde artar.

Azotun dışında fosfor, oksijen ve kükürt gibi diğer atomların da dönüşümleri NMR ile çalışılmıştır. İminler gibi azotun trigonal sistemlerdeki dönüşümleri sin ve anti dönüşümüne iyi bir örnek teşkil ederler.

NMR ile diğer birtakım unimoleküler tepkimelerin dönüşümü incelenebilir. Örneğin trigonal biprimidal tekrar düzenlenmesi kükürt tetraflorürde 5-6, dikey, yatay dönüşüm), değerlilik tautomerizasyonu (3,4 - homotropilidendeki Cope çevrilmesi 5-7) ve karbokatyon düzenlenmesi (norbornil katyonunun 5-8 hidrür kayması) gibi bileşikler incelenebilir.



5-6 5-7

Biyoorganik ve Anorganik kimyada bu tür uygulamalar gittikçe yaygınlaşmaktadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



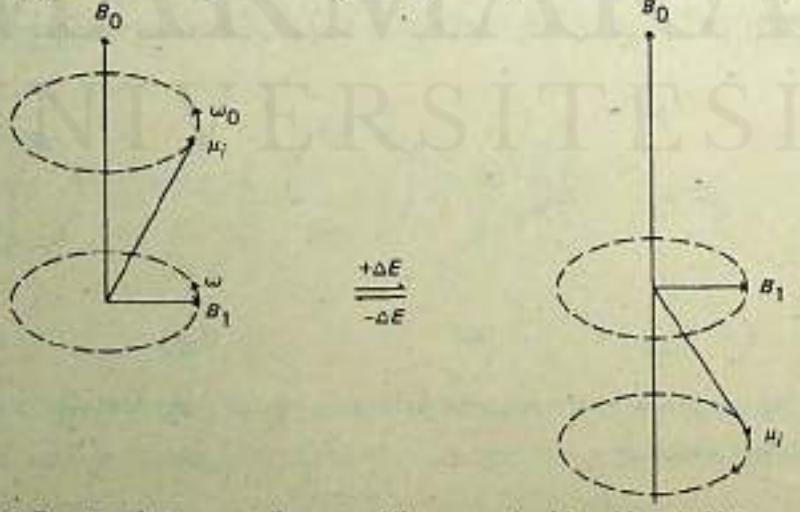
5-8

5-2 Relaksasyon Etkisi

Relaksasyon işlemi Kısım 2-8'de tartışılmıştır. Relaksasyon moleküllerin çözelti içerisindeki hareketleri ile yakından ilgili olduğu için, daha önceki kısımlarda tanımlanan işlemlerden daha kısa bir zaman içerisinde dinamik bilgileri verir. Bu kısımda relaksasyon olayını daha ayrıntılı inceleyip bir kimyasal olaya uygulanmasını açıklıyacağız.

5.2.1 Spin-Örgü Relaksasyonu

Şekil 5-1'de 1/2 spinli nükleusun iki spin durumu verilmiştir. B_1 enerjisinin (rf) uygulanması spinlerin yön değiştirmesine neden olur. Hareket halinde bulunan komşu magnetik nükleus (örgü) uyarılmış nükleusla aynı fazda ve aynı frekansta osile eden bir alan yaratarak NMR deneyinin yapılmasını sağlar. Uyarılmış durumdaki nükleustan örgüye enerji aktarılarak, temel duruma geçen nükleus, B_1 ile ikinci bir uyarılmaya hazır hale gelir. Bu işleme spin-örgü relaksasyonu denir.



Şekil 5-1 B_0 yönünde μ_i magnetik momenti ile preses eden bir nükleus (solda), enerjinin soğrulması ile alana karşı presesyon (sağda) gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Tek tek spinlerin toplamına *Magnetizasyon* (M) denir (Öneğin $M_z = \Sigma I_z$ dıştan uygulanan magnetik alan yönündeki magnetizasyon). Magnetik alanda spinler denge durumunda ise, M_z durgun hal değeri M_{zo} olur. M_{zo}'ın değeri sıfır değildir. Çünkü $I_z = -1/2$ durumunda $I_z = 1/2$ durumundan daha fazla spin vardır. Eğer B_1 alanı uygulanırsa Şekil 5-1' deki gibi denge bozularak spin atlaması denilen işlemler olur ki M_z artık denge halinde değildir. Spin-örgü relaksasyonu en kaba şekli ile, M_z'nin denge durumu olan M_{zo} durumuna tekrar ulaşmasıdır. Bu birinci dereceden bir işlemdir ki hız sabiti T_1^{-1} ve T_1'de spin-örgü relaksasyon zamanı olarak tanımlanır.

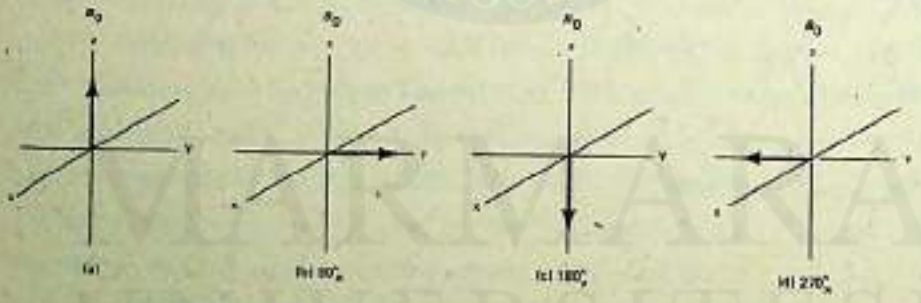
5.2.2 T_1 Değerinin Ölçülmesi

Kimyasal kayma, eşleşme sabiti, dinamik işlemlerin hız sabitinden sonra dördüncü önemli NMR parametresi relaksasyon zamanı T_1 dir. Bunun ölçülmesi inversiyon kazanılması (inversion recovery) denilen özel bir teknikle yapılır.

Dengede net magnetizasyon Z yönündedir (Şekil 5-2_a). Şekilde sadece net magnetizasyon, M, gösterilmiştir (nükleer magnetlerin biraz fazlası uygulanan alan yönünde, hem de alana zıt olarak yönlenmişlerdir). Kuvvetli bir rf pulsunun x-yönünde uygulanması (B_1) nükleer magnetler üzerine bir fark uygular. B_1 , magnetizasyona dik olduğundan, uygulanan kuvvet, magnetizasyonu her iki orijinal vektöre dik olan yöne doğru hareket ettirir (sağ el kuralına göre vektörel çarpımı). Eğer B_1 pulsu uygun zamanda durdurulursa (mikro saniye seviyesinde) net magnetizasyon y-yönüne doğru uzanır (Şekil 5-2b). Bu kadar bekletilmiş pulsa da 90° ' lik puls denir. Çünkü magnetizasyon 90° döndürülmüştür. Normal NMR deneyinde detektör y-ekseni boyunca yerleştirildiğinden sadece y sinyali tespit edilir. Normal Fourier transform puls deneyinde genellikle 90°'lik pulstan sonra y-yönünde sinyal kayıt edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

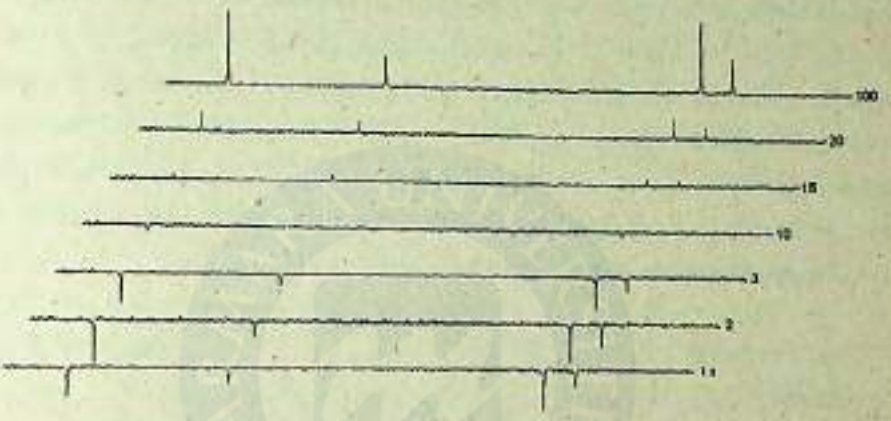
Eğer B_1 pulsu 90° için gereken zamanın iki katı kadar tutulursa, B_1'ın tork etkisi magnetizasyonu x ekseni etrafında saat yönünde döndürmeye devam eder ve spinlerin net magnetizasyonu B_0'a zıt yönde yönlenir (- z yönü, Şekil 5-2c). Spinler 180° döndüğü için bu kadar süreli pulsa 180°' lik puls denir. Bu durum sistemin denge durumunun tam baş aşağı çevrilmiş durumudur. 270°' lik puls ise (Şekil 5-2d) 180° lik pulsun ardından hemen 90° ' lik pulsun uygulanması ile elde edilir. Bu durumda spinler -y yönünde yönlendiklerinden detektör negatif sinyali tespit eder (Baş aşağı). 180° ' lik pulsdan sonraki dengesiz durumun kullanılması ile T_1 ölçümleri yapılır. Şekil 5-3 (alt spektrum) 1-metilpiperidinin ^{13}C nükleusuna 180° ' lik pulstan hemen sonra (T=1s) 90° ' lik pulsun uygulanmasıyla elde edilmiştir. Bütün rezonans-lar ters çevrilmiştir. Eğer 180° ile 90°' lik puls arasındaki zaman çok uzun ise (T= 100 s) , spin-örgü relaksasyonu sistemi dengeye getirir ve net magnetizasyon B_0 alanı boyunca uzanır.



Şekil 5-2 (a) Deneyin başında magnetizasyon Z yönünde yönlenmiştir. (b) 90°' lik x-yönündeki puls magnetizasyonunun y- yönünde yönlenmesini sağlar (c) x-yönünde uygulanan 180°'lik puls toplam magnetizasyonun -Z yönünde yönlendirir. (d) 180°' lik pulstan sonra 90° ' lik pulsun uygulanması

En üsteki spektrum 180°-(100 s)- 90° ' lik bir puls sırasının uygulanması ile elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 5-3 Inversiyon kazanılması puls sırasının 1-metilpiperidinin ^{13}C rezonansına uygulandıktan sonra elde edilen bir dizi grafikler. τ sının 1 saniyeden (altta) 100 s (üste) kadar. Pikler soldan sağa α, CH_3 ve γ karbonları içindir.

Bütün rezonansalar normal şiddete sahiptir. Eğer pulslar arasındaki zaman (τ) orta değerlerde ise, sonuç, kısa τ değerleri için negatif pikler veya uzun τ'ları için pozitif ve küçük şiddetlerde pikler verirler. Değişik τ değerlerinde (1' den 100 saniye) bir seri deney sonuçları bir dizi grafik verir (Şekil 5-3). Verilen bir rezonans için şiddetlerden alınan bir seri noktalar birinci dereceden bir kinetik grafiği verirler. Puls aralığı τ şiddetlerinin logaritmalarına karşı çizildiği zaman elde edilen grafiğin eğimi ($-1/T_1$) dir. Şekil 5-3'ten elde edilen T_1 değerleri 17,0 (α CH_2), 17,8 (β CH_2), 15,3 (γ CH_2) ve 14,0 (CH_3) saniye olarak elde edilir. Her nekadar diğer puls metodları T_1' i verirlerse de inversiyon sırası (180° -τ - 90°) en yaygın ve belkide en doğru olanıdır.

5.2.3 Spin-Örgü Relaksasyon Mekanizması Gelişigüzel osile eden alanlarından kaynaklanan spin-örgü relaksasyonu bir takım değişik

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kaynaklardan gelebilir. Daha önce bahsedildiği gibi relaksasyona neden olan temel bileşen, diğer magnetik nükleusların veya eşleşmemiş elektron çiftlerinin hareketidir, yani dipol-dipol relaksasyonudur (T_1 (DD)). Osile eden alanların diğer kaynakları metil gibi hızlı dönen grupların hareketlerinin çarpışması ile birden durdurulması, anizotropik kimyasal perdelenme ile hızlı dönen moleküllerin varlığı, kimyasal değişimle eşleşme sabitlerinin ortalaması veya kuadrıpolar nükleuslarla girişimi ve kuadrıpolar nükleusların dönmesi olabilir. Pratikte karbon atomu hemen hemen her zaman kendisine bağlı veya en yakın protonlarla dipolar girişimle relaks eder. Denklem 5-2 karbon atomunun hidrojenle dipolar relaksasyonunun kantitatif ifadesini verir.

$$\frac{1}{T_1\,(DD)} = n\gamma_c^2\ \gamma_H^2\,(h/2\pi)^2 r^{-6} C H^{\tau c} \qquad \textbf{(Denklem 5-2)}$$

n Sembolü karbona bağlı veya en yakın hidrojenlerin sayısını, h Planck sabitinin değerini, r hidrojenin karbona olan uzaklığını ve τ_c ' de rotasyon için etkili bağdaşma zamanını (zaman olarak molekülü bir radyan döndürmeye eşittir) göstermektedir. Bu denklemden de gözükmektedir ki, eğer karbona bağlı çok hidrojen varsa, nükleuslar arası uzaklık kısa ise, ve çözelti içerisinde dönme yavaş ise, o zaman relaksasyon zamanı kısadır (yani relaksasyon daha da hızlıdır). Kuaterner bir karbonun relaksasyon zamanı çok uzundur, çünkü bağlı hidrojeni yoktur ve r büyüktür. Eğer diğer herşey eşitse, metil relaksasyon zamanı metileninkinin 2/3'ü kadardır. Çünkü metilenin hidrojenleri daha azdır. Çözeltide büyük moleküller daha yavaş hareket etmeye eğilimli olduklarından B_{12} vitamininin karbonları, kolesteril klorürden daha hızlı relaks etmektedir. Sıra naftalin, toluen ve metan şeklinde devam eder.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1(DD)} + \frac{1}{T_1(diğer)} \qquad \textbf{(Denklem 5-3)}$$

Relaksasyonun dipolar olmayan mekanizmasının varlığı, durumu biraz daha karışık yapar. Denklem 5-3'e göre bu terim T_1 (diğer)' in ter-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

si şeklinde katkıda bulunur (hız sabiti direkt olarak ve relaksasyon zamanı tersi şeklinde eklenir). Spin dönmesi karbon disülfür gibi küçük moleküller ve molekül içerisindeki metil gibi hızlı dönen gruplar için önemlidir. Kimyasal kayma anizotropisi, üçlü bağlar gibi yüksek anizotropik moleküller için önemlidir ve yüksek alanda bu daha da önemli bir hale gelir. Eşleşmenin ortalanması ile relaksasyon, bromobenzen gibi ipso karbonu bulunan büyük kuadrıpolar nükleuslar hariç, nadiren önemlidir. Kuadrıpolar nükleusların kendileri genellikle kuadrıpolar mekanizmaya göre relaks ederler. Bundan dolayı ^{14}N ve ^{17}O spektrumları buna göre yorumlanmalıdır.

Denklem 5-2 çok küçük aralıklar için geçerlidir ve özellikle büyük moleküllerde başarısızdır. Dipolar relaksasyon için optimum bağdaşma zaman sınırı yaklaşık 10^{-7} - 10^{-11} saniyedir. Eğer hareket çok hızlı ise τ_c çok kısadır ve T_1 (DD) çok büyük olur (Denklem 5-2). Eğer hareket çok yavaş ise molekül bu aralıkların dışına çıkar ve Denklem 5-2 artık geçerli değildir. Biyopolimerler bu katagoriye girerler.

5.2.4 Dipolar Relaksasyon Zamanı İle İlgili Uygulamalar

Bir molekül içerisinde değişik karbonlar çözelti içerisinde değişik hızlarla hareket ederler; çünkü iç dönme veya segmental hareket değişiktir. Her karbonun dipolar relaksasyon zamanının bilinmesi, karbonların göreceli hareketi hakkında bir fikir verir. Her ne kadar spin-örgü relaksasyon zamanı bu amaç için kullanılırsa da, nükleer Overhauser kuvvetlendirilmesinden T_1 yoluyla T_1 (DD)'nin hesaplanması gerekir. Dekan (**5-9**) molekülü bu etkileri göstermektedir. Verilen bir karbon nT_1 (saniye)' in büyük değerleri, daha kısa etkili bağdaşma zamanını (r gibi diğer faktörler sabit) ve daha hızlı hareketi gösterir (Denklem 5-2).

	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_3
nT_1	26,1	13,2	11,4	10,0	8,8					

5 - 9

Böylece dekan molekülünün uç kısımları daha hızlı hareket ettiği halde içe doğru gidildikçe hareket düzenli bir şekilde azalır. Diğer taraf-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

tan 1-bromodekan (5-10) molekülünde brom atomu kanca gibi davranarak molekülün o ucunun hareketini azaltır. Çünkü CH_3 ucu $BrCH_2$ ucundan daha hareketlidir. Genel olarak 1-bromodekan için nT_1 değerleri daha kısadır, bütün olarak daha büyük olduğu için daha yavaş hareket eder. Moleküller her zaman çözeltide tam bir küresel hareket yapmazlar. Hareketlerin anizotropisi, aynı molekülün değişik atomlarının dipolar relaksasyon zamanlarının incelenmesi ile tespit edilebilir.

	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	Br
nT_1	15,9	7,8	6,2	4,4	4,2	4,2	4,0	3,8	5,4	5,6	

5-10

Toluende (5-11) para karbonu, orto ve meta karbonlarından daha hızlı relaks eder.

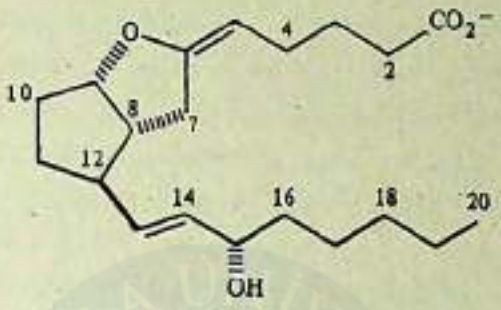


5-11

İpso – para ekseninde tercih edilen dönme, orto ve meta karbonlarını hareket ettirdiği halde para karbonunu hareket ettirmez. Orto ve para karbonlarının daha hızlı hareketi daha kısa etkili bağdaşma zamanı ve daha uzun relaksasyon zamanı demektir. İpso karbonu daha yavaş relaks eder çünkü bu karbona direkt bağlı hidrojen yoktur.

İnversiyon kazanılması deneyi karmaşık bir spektrumun bazı bileşenlerini incelemek için kullanılabilir. Değişik karbon atomlarının bilindiği gibi relaksasyon zamanları farklıdır. Örneğin hızlı relaks eden bir nükleusun rezonansı önce azalarak sıfır noktasından geçer ve küçük τ değerlerinde Şekil 5-3 gösterilen dizi grafiğinde görüldüğü gibi pozitif bir şiddete sahip olur. Prostasilin (5-12) molekülü (Şekil 5-4) proton relaksasyonu için öğretici bir örnek olabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



5-12

C4 ve C12 karbonlarındaki alilik proton rezonansı çakışmaktadır. Bununla beraber, $\tau = 0.6$ saniye olduğunda H12 rezonansı sıfır şiddete ulaştığı halde, geriye kalan pikler H4 ve H4'den gelmektedir. C4 üzerindeki geminal protonlar birbirleriyle çok hızlı relaks ettikleri halde, C12 üzerindeki proton kendisine uzak visinal pozisyonunda bulunan protonlarla relaks etmektedir. $\tau = 0.4$ saniye olduğunda, daha yavaş relaks eden H8 rezonansı sıfırlanmış olduğu halde, H7α pikinden gelen, ve çakışan çiftli kalmaktadır. (H8 metinil ve H7 α metilen grubunun bir parçasıdır).

Bu teknik kısmi relaks etmiş spektrum verir ve bazen karmaşık spektrumları basitleştirmekte kullanılır. Bazen çözücü gibi istenmeyen rezonansları yok etmek için de kullanılır. Burada inversiyon kazanma metodu değişik τ değerlerinde uygulanır ve çözücünün şiddetinin sıfır olduğu değer seçilir. Geriye kalan rezonanslar, çözücü relaksasyonuna bağlı olarak, daha hızlı veya daha yavaş hareket etmelerinden dolayı negatif veya pozitif şiddete sahip olabilirler. Bazen deney sadece istenmiyen pike 180° ' lik puls uygulamak suretiyle sadeleştirilebilir. Yine burada τ değeri sadece istenmiyen piki sıfırlamak için kullanılır ve diğer pikler bundan etkilenmemiş olur. Bu işleme pik bastırma denir. Relaksasyon zamanı çözeltilerde dinamik olaylarla ilgili kantitatif bilgileri elde etmek için de kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

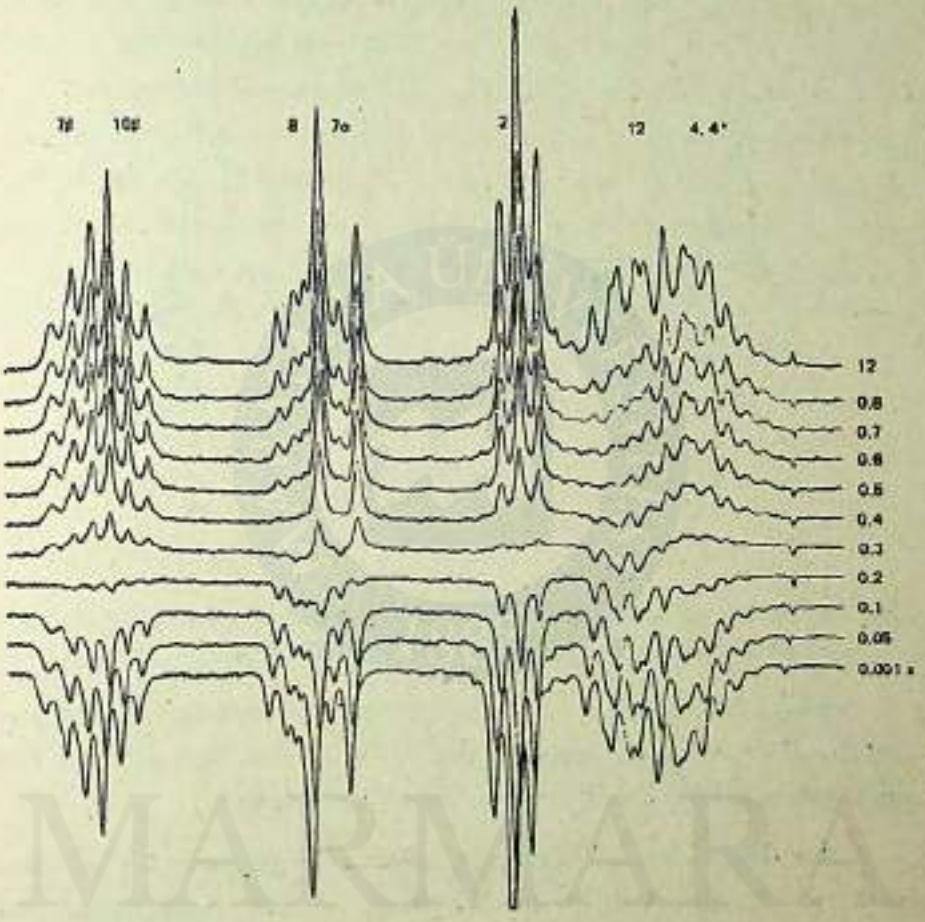
5.2.5 Spin-Spin Relaksasyonu

Ikinci tip relaksasyon z-eksenine dik xy düzlemindeki magnetizasyonla ilgilidir. Denge halindeki ve kimyasal olarak eşit olan nükleuslar z-ekseni etrafında aynı açısal frekansla preses ederler. +1/2 Nükleuslarının biraz fazla olmasından dolayı net magnetizasyon +z ekseni boyunca yönelmiştir. Denge durumunda xy düzleminde magnetizasyon yoktur (Mx = My = 0). Fourier transform deneyinde B_1 alanından 90° lik bir puls magnetizasyonu tamamen xy düzlemine döndürür. Devamlı dalga deneyinde ise göreceli olarak çok küçük olan alan magnetizasyon M'yi sadece birazcık z ekseninden kaydırarak çok küçük bir bileşenin xy düzleminde gelişmesine neden olur. Her durumda da y magnetizasyonu yaratılır ve detektör tarafından tespit edilir. Eğer B_1 alanı rezonans bölgesinden geçerse magnetizasyonun x ve y bileşeni küçülür ve denge durumuna tekrar gelir. Bu durumda sinyal tespit edilemez. Bu olay uygulanan magnetik alana dik olarak cereyan ettiği için, bu işleme transvers relaksasyonu denir. Bu relaksasyon birinci derecedendir ve hız sabiti T_2^{-1} 'dir. Buna spin-spin relaksasyonu denir. Magnetizasyonu x-y bileşeninin denge değeri olan sıfır durumuna erişmesi için geçen zamandır.

5-3 Çoklu Işınlandırma

Çoklu rezonans tekniği, ek bir rf enerji kaynağı kullanarak NMR spektrumunda özel etkiler yaratır. Spektral sadeleştirme bu etkilerden en faydalı olanıdır. Metildifenilfosfinin 90 MHz 'lik proton spektrumu metil grubunun ^{31}P ile eşleşmesi sonucu birinci dereceden çiftli bir pik verir ($CH_3(C_6H_5)_2P$) (Şekil 5-5). Eğer ^{31}P rezonansı ^{31}P (32,1 MHz) ikinci bir kuvvetli rf alanına maruz bırakılırsa ($\nu_2=\gamma B_2$), ^{31}P nükleusu hızlı bir şekilde rf enerjisi soğurur ve yayar. ^{31}P nükleusu +1/2 ile -1/2 seviyeleri arasında mekik gibi gider gelir ki metil protonları bu enerji seviyesini artık hissedemez hale gelir. Bu şekilde ^{31}P nükleusu metil grubundan ayrılmış olur ve artık ^{31}P sanki magnetik olmayan bir nükleus gibi davranır (Şekil 5-5).

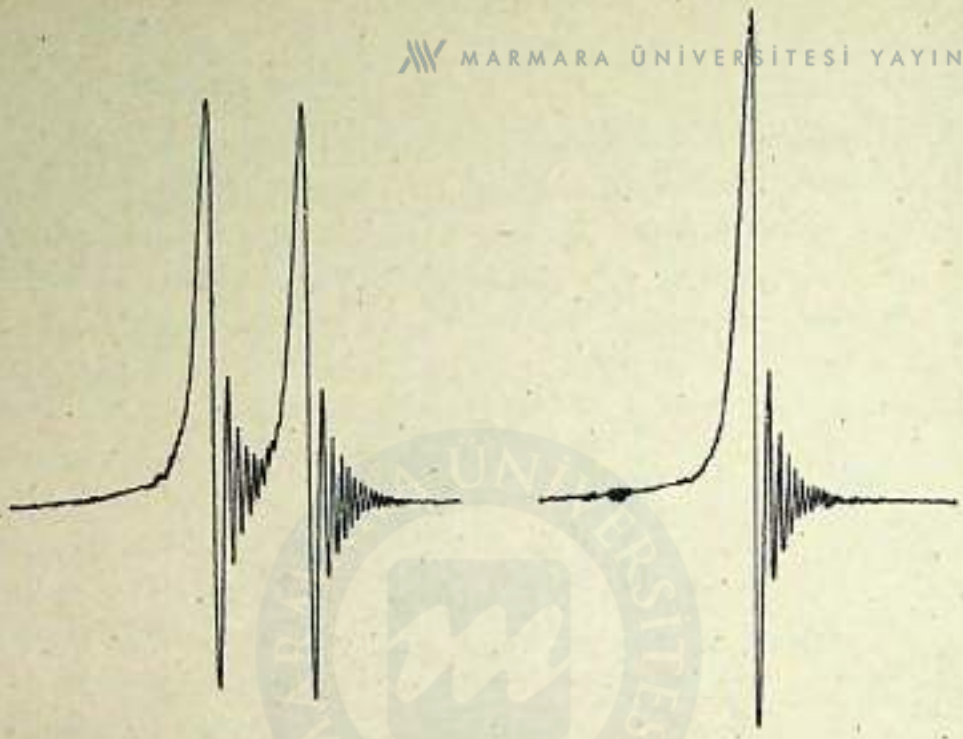
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 5-4 Prostasiklin (PGI_2)'nin proton spektrumunun dizi grafiği

Eğer gözlenen nükleus (^1H yukardaki örnekte) ve ışınlandırılmış nükleus (^{31}P) değişik tipler ise, bu deneye heteronükleer çift rezonans denir ve ^1H [^{31}P] şeklinde gösterilir. Homonükleer çift rezonansı aynı türden nükleusun gözlenmesi ve ışınlandırılması deneyidir. Örneğin etilbenzenin metilen rezonansının dörtlü yapısı, metil protonlarının ışınlandırılması ile tekli yapıya indirilebilir.

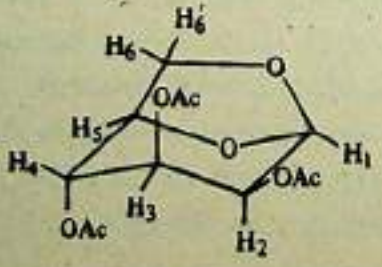
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 5-5 90 MHz' de $(C_6H_5)_2$ P-CH_3) P'nin (metil rezonansının) proton spektrumu solda ışınlandırılmamış, sağda ise, ^{31}P frekansın (32,1 MHz' de) ışınlandırılmıştır.

Şekil 5-6 ν_2 değeri δ 4,62'ye ayarlandıktan sonra, (mannosan triasetatın H5 rezonans frekansının değeri) ν_1 normal durumda taranarak yapılan spin ayrıştırılmış deneyini göstermektedir.

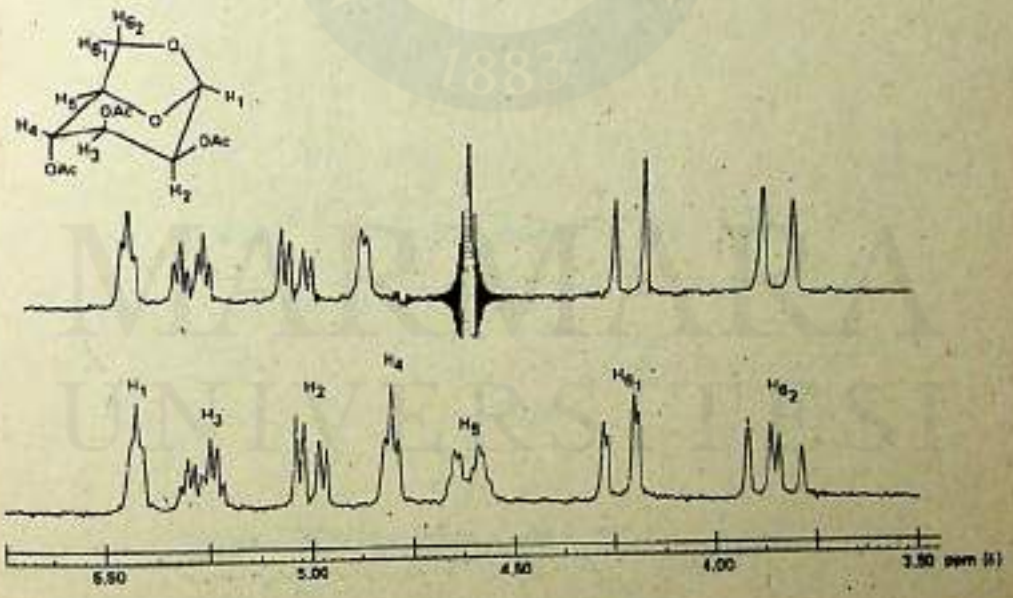
Her iki frekansta karşılaşma noktasında girişimde bulunurlar. Spektral sadeleştirme hem H4 hem de H5 rezonanslarında gözükmektedir. Bu şekilde spesifik çiftler arasındaki eşleşmeler tanımlanabilir.



5-13

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çift rezonans deneyi ışınlandırma alanının bant enine veya yoğunluğuna göre de sınıflandırılabilir. Çok geniş rezonans frekansları ya beyaz gürültü veya geniş band osilatörlerle yapılır. Bu metod genellikle ^{13}C nükleuslarını bütün protonlardan ayırmak için kullanılır (Şekil 2-8). Eğer ışınlandırmanın band eni sadece bir nükleusun bütün rezonans çizgisini kapsıyorsa, eşleşme bu nükleus için ortadan kaldırılmış olur (Şekil 5-6). Eğer bant eni sadece rezonans bölgesinin bir kısmını kapsıyorsa spektrumda kısmi ayrışma gözlenir. Bu tekniğe seçici spin ayrıştırılması denir ve eşleşme sabitinin göreceli işaretinin tespit edilmesinde kullanılır.

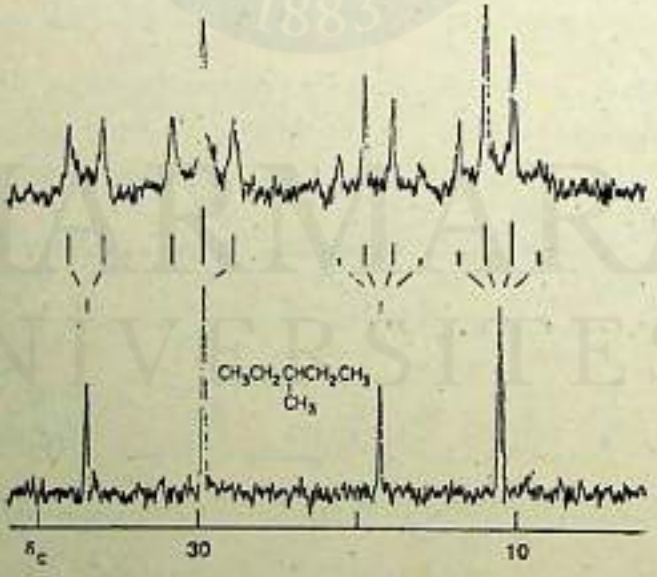


Şekil 5-6 $CDCl_3$ içinde mannosan triasetatın (5-13) 100 MHz'lik ayrıştırılmamış proton spektrumu. Aynı spektrum δ 4.62 (üstte) çift ışınlandırma ile yeniden kayıt edilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Gürültü ayrıştırma tekniğinin değişik bir şekli de, ışınlandırmanın band enini, tam rezonans frekansından ileriye kaydırmaktır. Eğer rezonans ötesi ayrıştırma (off resonance decoupling) protona uygulanırsa gözlenen ^{13}C rezonanslarında hala kalıntı, spin-spin eşleşmesi izlenebilir.

Çoklu yarılmalar değiştirilmediğinden, protonların rezonans ötesi ayrıştırma spektrumları, minimum spektral çakışma ile karbonların kaç hidrojene bağlı olduğu veya hidrojeni olmadığı (tek pik) tespit edilmesinde kullanılır.

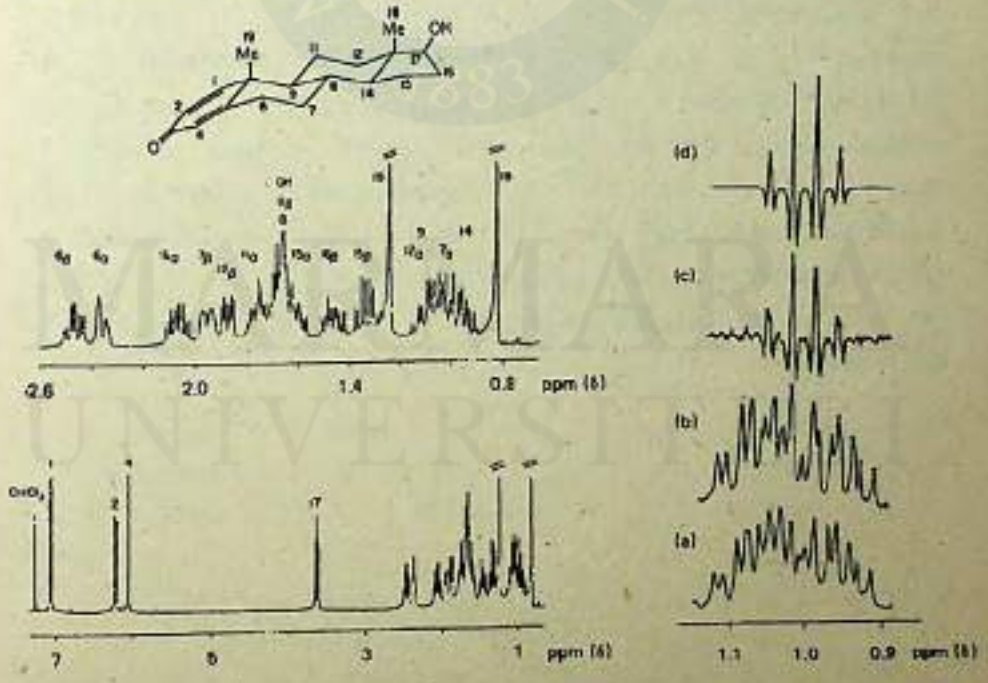


Şekil 5-7 3-Metilpentenin 22.15 MHz'de (altta) tamamen ayrıştırılmış, üste ise rezonans ötesi ayrıştırılmış ^{13}C spektrumunu göstermektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Karmaşık moleküller için ayrıştırılmış ve eşleştirilmiş spektrumların farkının alınıp çizilmesi faydalı olur. Ayrıştırılmadan etkilenmiyen pikler spektrumdan kaybolacaktır. Şekil 5-8 1-dehidrotestosteronun proton spektrumunu göstermektedir. 0,9 ve δ 1,1 karmaşık bölgesi dört protonun rezonansını içermektedir. Bunlardan biri visinal 6 α pikinin ışınlandırılması ile 7 α olduğu tespit edilir. Eşleşmiş ve ayrışmış spektrumları çift ışınlandırmadan dolayı küçük değişiklikler göstermektedir, çünkü diğer protonlarla eşleşme devam etmektedir.

Ayrıştırılmış spektrum farkı b'den a'nın çıkartılması ile spektrum c elde edilmiştir. Etkilenmeden çakışan pikler tamamen kaybolmuştur, eşleşmiş orijinal pikler negatif, ayrıştırılmış rezonanslarda pozitif pik olarak bulunmaktadırlar. Bu bölgede geriye kalan piklerde 7β, 12β ve 15β rezonans pozisyonlarının ayrıştırma farkı olarak tanımlanabilirler. Eğer çakışma spektrumda ciddi bir problem ise, bu işlemler eşleşme ilgileri hakkında faydalı bilgiler verirler.



Şekil 5-8 400 MHz'te 1-dehidrotestosteronun spektrumu. Spektrumun tamamı ve yüksek alan bölgesinin genişletilmiş şekli solda verilmiştir. Sağ tarafta (a) δ 0,9-1,1 bölgesinin eşleşmiş spektrumu (b) Aynı bölgenin 6 α protonundan ayrıştırılmış spektrumu (c) Hesaplanmış fark spektrumu verilmiştir.

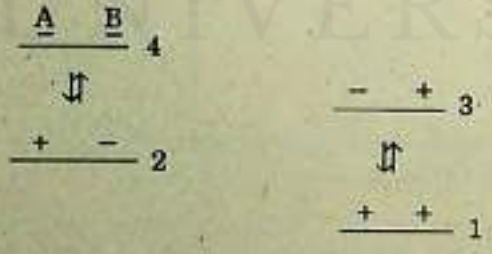
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5-4 Nükleer Overhauser Etkisi (NOE)

Sık sık iki nükleus, moleküler zorunluluktan dolayı birbirlerine çok yakın tutulurlar. Bu durum dipol-dipol girişimi ile karşılıklı relaksasyona sebep olur. Eğer bu nükleuslardan bir tanesi ışınlandırılırsa diğer nükleusun spinlerinin Boltzmann dağılımı değişir ve bu pikin şiddeti farklılaşır. Bu olay, ilk defa Overhauser tarafından eşleşmemiş elektron çifleri ve nükleuslar arasında gözlenmiştir. Nükleer Overhauser etkisinin, her iki spinin de nükleus olması durumunda gözlenmesi, kimyacılar için oldukça ilginçtir.

Bu olay yapı aydınlatılmasında çok önemlidir, çünkü relaksasyonun dipol-dipol mekanizması bu iki dipolun arasındaki uzaklığa bağlıdır. Moleküler yapı veya konformasyonlarla ilgili kalitatif ve kantitatif sonuçlar çıkarmak mümkündür.

Şekil 5-9 eşleşmemiş 1/2 spinli iki nükleusun spin enerji seviyelerini göstermektedir. Nükleus A ışınlandırılmış ve nükleus B gözlenmiştir. Eğer osile eden B_2 alanı A'nın frekans rezonansına uygulanırsa seviye 2 ve 4, 1 ve 3 gibi hızlı bir şekilde yerdeğiştirirler. Çapraz relaksasyon işlemi (4'ten 1'e ve 3'ten 2'ye) 4. seviyeye uyarılmış B nüklesunun 3'ten tekrar 1 seviyesine inmesini sağlar. Seviye 1 ve 3 çift ışınlandırmadan dolayı dengede olduklarından, normal olarak B nükleusunun etkili Botzmann dağılımı 1 ve 2. seviyeler arasındaki farktan hesap edilmesi gerekirken burada 1 ve 4. seviyeler arasındaki farktan hesap edilir.



Şekil 5-9 A' nükleusunun frekansında çift ışınlandırılmış ve eşleşmemiş iki nükleusun spin durumu ve B nükleus gözlenmesi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Etkili büyük enerji farkı, düşük enerji seviyesindeki nükleusların sayısının fazla olmasına neden olacaktır. Böylece çok sayıda spin rezonansa geçerek B nükleus sinyalinin daha büyük olmasına yardımcı olacaktır.

Bu şekilde maksimum şiddet artırımı A ve B nükleuslarının giromagnetik oranına bağlı ve bütün relaksasyon, dipol-dipol mekanizmasına göre olacaktır (Denklem 5-4).

$$\text{NOE (maksimum)} = 1 + \frac{\gamma_A}{2\gamma_B} \qquad \textbf{(Denklem 5-4)}$$

Şiddetin artışı $\gamma_A/2\gamma_B$ ile ifade edildiğinden bu faktöre η_{mak} denir. Artma, diğer relaksasyon mekanizmaları varsa veya gözlenen nükleus, ışınlandırılan nükleustan başka nükleuslarla da eşleşiyorsa, maksimumdan küçük olabilir.

Eğer her iki nükleus protonsa, şiddet maksimum 1,5 faktörü kadar artar (η_{mak} = 0,5 veya %50). Normal uygulamada ise protonlar ışınlandırılır ^{13}C'lar gözlenir. O zaman NOE 2,988'e kadar çıkabilir (η_{mak} = 1,988 veya %200). Eğer ^{1}H ışınlandırılır ^{31}P gözlenirse maksimum artma 2,24 faktörü kadardır. Bazı nükleusların giromagnetik oranları negatif olduklarından Denklem 5-4'e göre nükleer Overhauser etki negatif ve pikler ters yöne doğru çıkar. Örneğin ^{1}H ışınlandırılması ve ^{15}N'in gözlenmesi 3,92 faktörü kadar artmaya neden olur η_{mak} = -4,92. Eğer dipolar relaksasyon kısmen oluyorsa ve nükleuslardan bir tanesinin giromagnetik oranı negatif ise NOE tamamen rezonansı sıfırlar. Spin ayrıştırmalarından ileri gelen pik azalmalarından NOE nin tamamen bağımsız olduğu da vurgulanmalıdır.

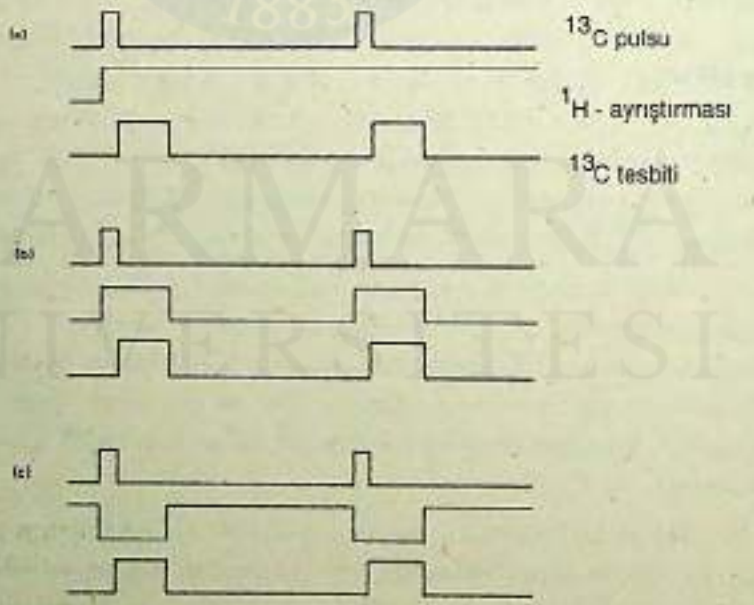
NOE üç değişik amaç için kullanılabilir. İlk önce, duyarlılığın artması sinyalin gürültüye göre oranını artırır. Protonun çift ışınlandırılması ^{13}C spektrumundaki çoklu piklerin teke düşmesine ve NOE ile sinyallerin kuvvetlenmesine neden olur. Çoğu karbon bağlı oldukları hidrojenler yoluyla relaks ettikleri için NOE genelikle maksimumdur.

İkinci kullanımı ise relaksasyon mekanizmalarının ayırt edilmesi içindir. NOE dipol relaksasyon oranından tespit edildiği için NOE büyüklüğü bize spin-örgü relaksasyonunun ne kadarının dipol-dipol mekanizmasından geldiğini gösterir. (Denklem 5-5 η gözlenen NOE eksi birdir.)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$T_1(DD) = T_1(\text{gözlenen}) \frac{\eta}{\eta_{mak}} \qquad \text{(Denklem 5-5)}$$

Denklem 5-3' den T_1 (DD) biliniyorsa T_1 (diğeri) hesap edilebilir. T_1 (DD)'nin Denklem 5-5'ten hesap edilebilmesi için spektral şiddeti η' i veren ^{13}C spektrumunun ışınlandırılmış ve ışınlandırılmamış spektrumlarının ölçülmesi gerekir. Normal olarak deney Şekil 5-10' daki gibi geçitli ayrıştırma (gated decoupling) metodu ile yapılır. Normal bir deneyde (a), devamlı olarak çift ışınlandırma yapılır, böylece ayrıştırma ve NOE gözlenir. Eğer gözlenen pulsun hemen bitiminde çift ışınlandırma kaldırılırsa (b), NOE gelişmesi için yeterli zamanı bulamaz; çünkü bu zaman relaksasyon zamanı mertebesindedir. Böylece (a) ve (b) deneylerindeki şiddet farklılıklarından hemen η_{mak} ölçülür. Gözlenen puls sırasında çift ışınlandırma yoksa ayrışma da yoktur. Işınlandırma pulslar arasındaki uzun bekleme zamanında uygulanırsa (c)' deki gibi NOE gelişme zamanı bulabilir ve Şekil 5-10' daki gibi ayrışmasız fakat NOE'li olarak spektrum tespit edilebilir.



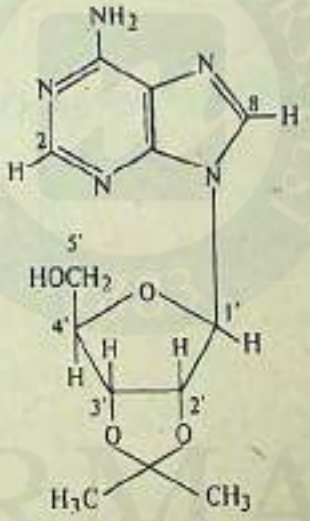
Şekil 5-10 (a) ^{1}H'un çift ışınlandırılması ve ^{13}C'ün devamlı gözlenmesi (b) Gözlem sırasında çift ışınlandırmanın uygulanması, fakat bekleme zamanına geçit engelinin kaldırılması (ayrıştırma NOE yok). (c) Çift ışınlandırma sadece bekleme zamanında uygulanmıştır (NOE var, ayrışma yok). Puls kalınlıkları ölçekli değildir. Şema iki çevrim için gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İşlem (c)' de yarılma izlenirken aynı zamanda şiddetlerinde de bir artma gözlenir.

Son olarak üçüncü uygulaması da, NOE geometriye bağlı olmasından dolayı yapı ve konformasyon analizi için kullanılabilir olmasıdır.

Uzayda birbirine yakın olan iki nükleus NOE gösterir. Adenosin türevi 5-14 (2'3'-izopropilidin adenosin) aşağıda gösterildiği gibi, ya pürin halkası şeker halkasının üzerinde (sin) veya açılmış (uzatılmış) formda C8'deki protonlar şeker halkasının üzerine yayılmış (anti) konformasyonunda bulunabilir.

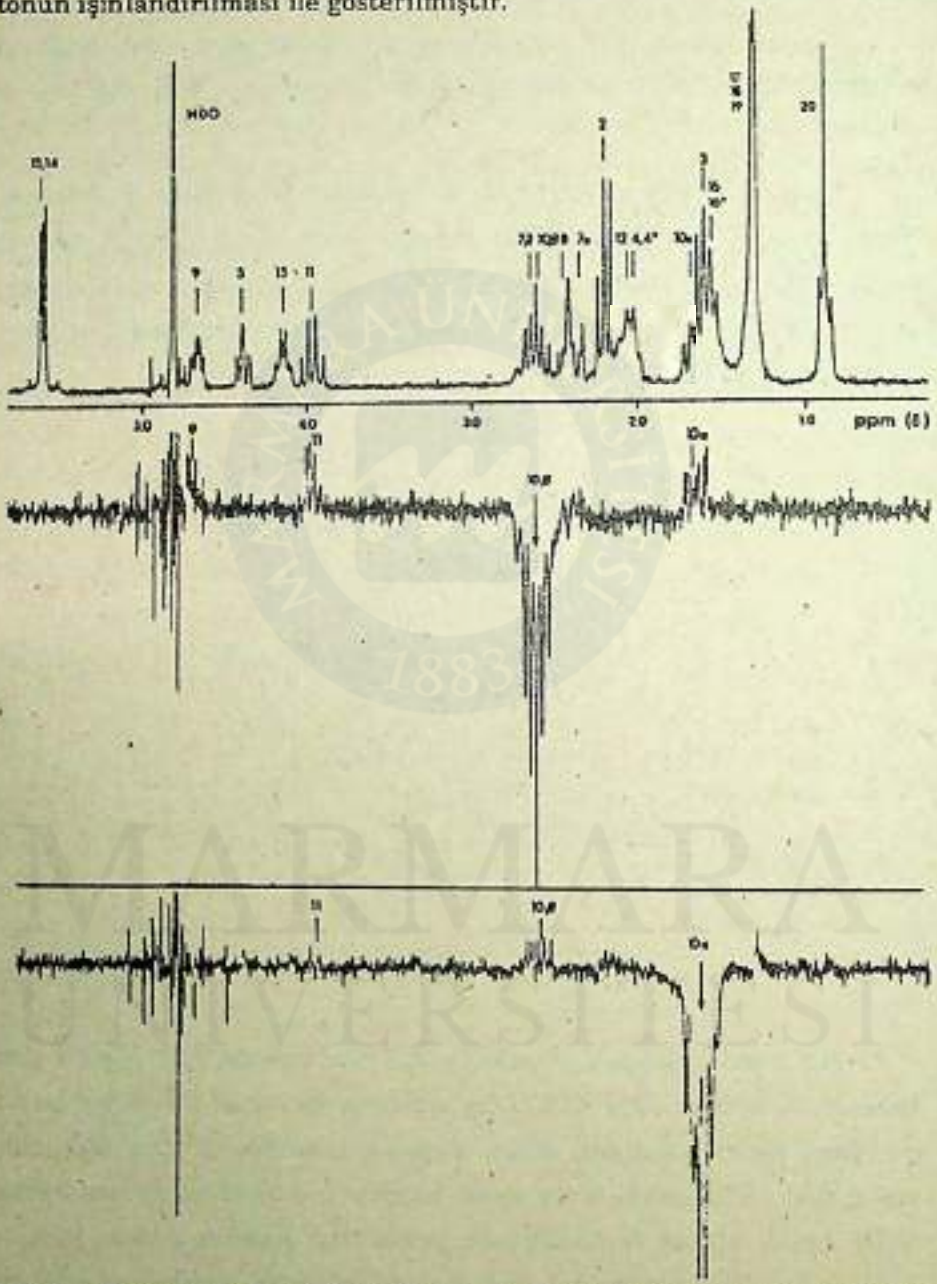


5-14

H1' rezonansının doyurulması H8 rezonansına %23' lük bir artış kazandırır. Aynı şekilde H2'nin doyurulması ise ancak %5' lik bir artma meydana getirir. Bundan dolayı 8 pozisyonundaki proton H1'e daha yakın fakat H2'den de fazla uzak değildir (sin formu). Proton-Proton NOE direkt olarak ölçüldüğünde pozitif bir kanıtın olması için, en azından % 10'luk bir artışın olması gerekir. Daha küçük kuvvetlendirmeler, eğer normal ve kuvvetlendirilmiş şeklin farkı alınarak tespit edilirse ancak o zaman kabul edilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

NOE fark spektrumu Prostasilin (5-12) için Şekil 5-11'de 10. protonun ışınlandırılması ile gösterilmiştir.



Şekil 5.11 Prostasilinin (PGI_2) Proton Spektrumu. Ortada, 10 β protonunun, aşağıda 10α protonunun ışınlandırılması ile elde edilen NOE fark spektrumları.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

H9, H11 ve diğer H10 rezonansları için daha küçük kuvvetlendirmeler göstermiştir ki aşağıdaki açıklamaya göre ışınlandırılmış protonun 10β pozisyonunda bulunması gerekir. Çunkü 9 ve 11 pozisyonlarındaki oksijenlerin aşağı doğru olması (beta) gerekir. Diğer taraftan bu protonlar ışınlandırılmış 10'cu protona en yakın olabilirdi, ki bu da beta olmalıdır.

Alttaki deney bu öneriyi doğrular, çünkü H10α'nın ışınlandırılması 10β'da kuvvetlenmeye neden olmaktadır. Büyük negatif pik spektral çıkarma işleminden kaynaklanır.

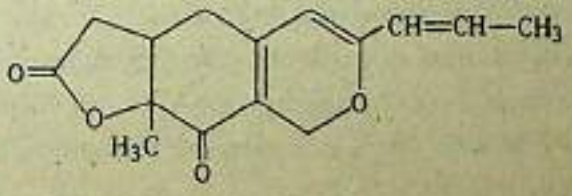
5. 5 Çoklu Rezonansın Uygulamaları

5.5.1 Sinyal Kuvvetlendirilmesi

Çift ışınlandırmanın çoklu pikleri daha aza düşürerek, nükleer Overhauser etkisi ile duyarlılığı artırdığını daha önce görmüştük.

5.5.2 Spektral Sadeleştirme

Çoklu spin sistemlerinin karmaşıklığı, bir veya daha fazla nükleusun eşleşme özelliğinin kaldırılması ile sadeleştirilebilir. Örneğin 5-15'deki $CH{=}CHCH_3$ spektrumunun ABX_3'ü X kısmının ışınlandırılması ile AB dörtlüsüne indirgenebilir. Visinal AB eşleşmesinin 15Hz olması çift bağın trans olduğunu gösterir.



5 - 15

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5.5.3 Kuadrıpolar Etkilerin Kaldırılması

Simetrik olmayan elektron bulutları ile çevrilmiş kuadrıpolar nükleusların özel spin-örgü relaksasyon mekanizmaları vardır. Bu relaksasyondan dolayı çizgi genişlemesi, çift rezonans işlemi ile yok edilebilir. Kuadrıpolar nükleusların yük dağılımları elipsoid bir şekilde oldukları halde, spinleri 1/2 olan nükleuslar küreye benzerler. Spini 1 olan nükleuslar için, uygulanan magnetik alanla Bo; aynı yönde, dik ve karşı yönde olmak üzere üç türlü yönlenme vardır (Denklem 5-6). Simetrik olmayan elektron bulutlarının dönmesi dalgalanan bir manyetik alan yaratır, buda kuadrıpolar nükleer yükte bir torka neden olur.

Denklem 5-6



Bu elektrostatik girişim nükleusun magnetik alanda yönlenmesini değiştirerek I_z spin kuantum sayısının değişmesine neden olur. Böylece dönen ^{14}N nükleusunun çevresindeki elektrik alanı üç spin seviyesi arasında geçişe neden olur (+1⇄ O ⇄ -1). Eğer B_1 alanının uygulanması ile nükleus -1 seviyesine uyarılmış ise kuadrıpolar nükleus ile elektron bulutlarının girişimi relaksasyonu başlatır. Magnetizasyonun sadece z bileşeni etkilendiğinden buna spin-örgü relaksasyon mekanizması denir.

Kuadrıpolar relaksasyonun olabilmesi için, hem nükleusun hem de elektron bulutunun simetrik olmayan yük dağılımına sahip olması gerekir. Çok düzgün simetrik çevreye sahip olan nükleusların ($^+NH_4$'de ^{14}N, $^-BH_4$'de ^{10}B ve Cl^- de ^{35}Cl) kuadrıpolar relaksasyonları yoktur.

^2H nükleusunun sadece s elektronları olduğundan elektron bulutları göreceli olarak simetrik ve kuadrıpolar etki çok küçüktür. Çok büyük kuadrıpolar momenti olan ve simetrik olmayan çevrede bulunan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

nükleusların T_1 değerleri aşırı büyük olabilir bu da spektrumda çizgi eni genişliğine neden olur. Bu problem özellikle ^{17}O ve ^{14}N spektroskopisi için önemlidir.

Organik kimyacılar için daha da önemlisi, kuadrıpolar nükleusların molekül içerisindeki diğer nükleuslara olan etkisidir. Eğer relaksasyon çok hızlı ise, komşu nükleus ancak kuadrıpolar nükleusun ortalama spin durumunu görecek ve böylece spin eşleşmesi gözlenmeyecektir. Örneğin klorometan üzerindeki protonlar, ^{35}Cl ve ^{37}Cl'un spinlerinin 3/2 olmalarına karşın, keskin tekli bir pik vereceklerdir. Diğer taraftan döteryum çok zayıf kuadrıpolar momente ve göreceli simetrik elektrik alanına sahip olduğundan komşu döteryum atomları (1 spinli) ile protonlar arasında eşleşme gözlenecektir.

^{14}N nükleusu bu iki aşırı ucun arasına düşer. Bazı durumlarda, örneğin biüretin, NH_2 (CO) NH (CO) NH_2, içteki azotunun kuadrıpolar relaksasyonu çok hızlı olduğundan buna bağlı olan protonların piki keskin ve teklidir. Diğer taraftan amonyum iyonu protonları ^1H ve ^{14}N arasındaki tam eşleşme ile keskin bir üçlü pik verirler. Eğer relaksasyon orta değerde ise bu üç pik gözlenmiyecek kadar genişler. ^{14}N nükleusunun ışınlandırılması bu üç spin seviyelerindeki geçişleri çok hızlandırır ve spektrum sanki ^{14}N magnetik değilmiş gibi çıkar. Pirolun ^1H (^{14}N) spektrumu (Şekil 5-12) azot üzerindeki hidrojen için keskin bir pik verir.

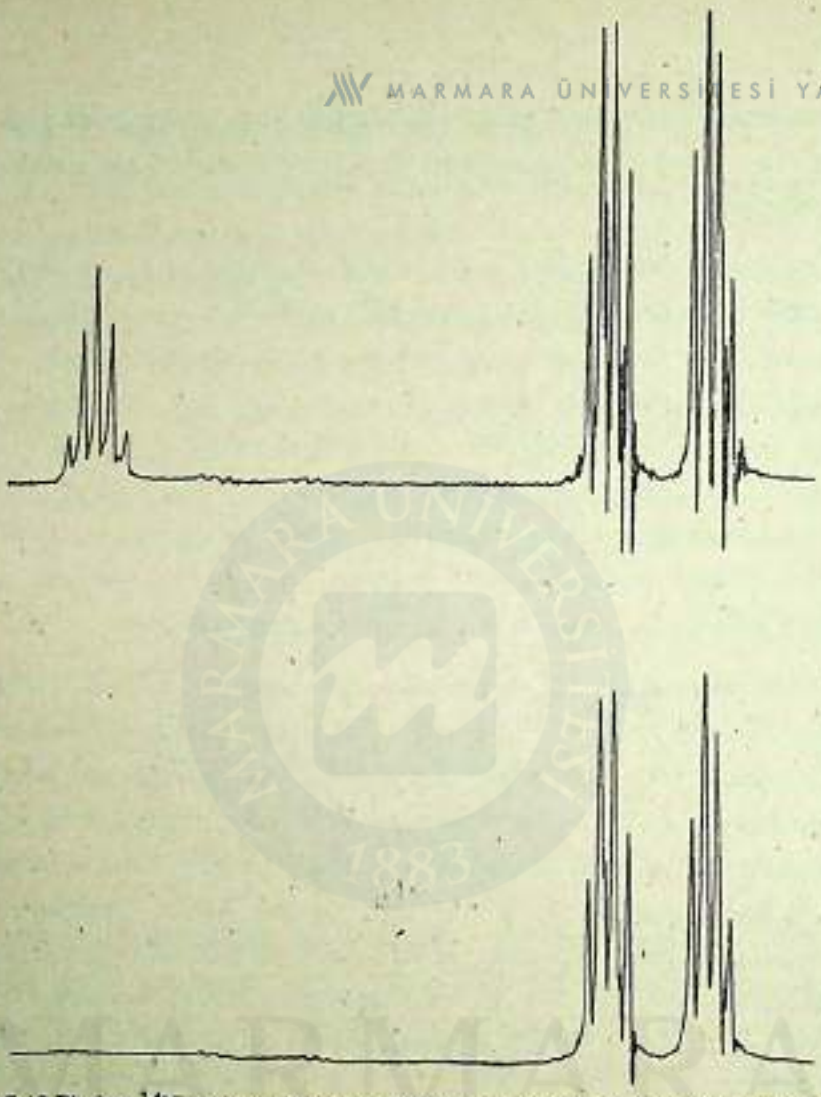
5.6 Çoklu Puls Sıraları

NMR spektroskopisindeki son gelişmelerin çoğu, spin bilgisinin değişik puls sırası ile uyarılması sonucudur. Kısım 5-2'de açıklandığı gibi 180° pulsun ardından 90°'lik bir pulsun uygulanması ile T_1 ölçülebilmektedir. Bu kısımda diğer birkaç çoklu puls sırasını tanımlıyacağız. (Daha geniş bilgiler Bölüm 6'da verilecektir).

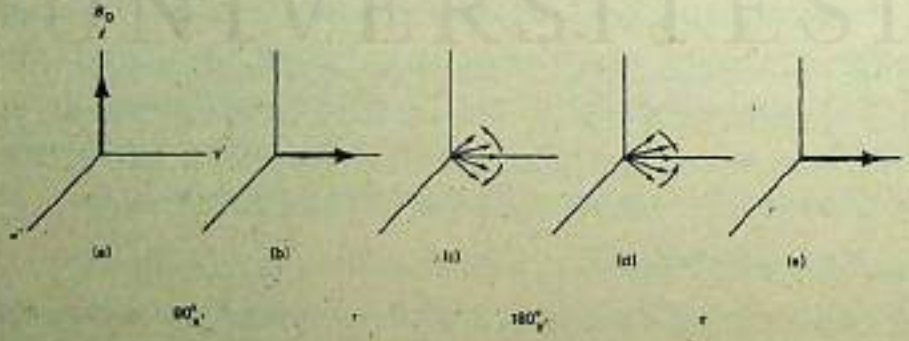
5.6.1 T_2 Ölçümleri

Şekil 5-13 xy düzlemindeki magnetizasyona alan homojensizliğinin etkisi görülmekte ve bunun nasıl tekrar odaklandığına ait puls sırası verilmektedir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 5-12 Pirolun ^{14}N'e eşleşmeli (üst) ve eşleşmesiz (alt) 90 MHz'lik proton spektrumu.



Şekil 5-13 Spin yankı puls sırası, 90° x'- τ – 180° y'- τ - (kayıt)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Diyagram (a) da kalın ok başlangıçta z yönünde fazla magnetizasyon olduğunu göstermektedir. x' Ekseni boyunca kuvvetli bir puls magnetizasyonu y' ekseni boyunca uzatır. Nükleer magnetler Larmor frekansına, W_0 , göre preses ettiklerinden, bu vektörler xy düzleminde dairesel biçimde bu frekansla hareket ederler, daha sonra T_1 ve T_2 relaksasyonu ile tekrar orijinal (a) konumuna gelirler. Şekilsel ve matematiksel olarak xy eksenlerinin z etrafında döndüğü düşünülür (ilerde tekrar bahsedilecek). Bu durumda magnetizasyon vektörleri 90° pulstan sonra xy düzleminde sabit gözükeceklerdir.

Eğer τ kısa ise magnetizasyon vektörünün çok az bir kısmı kaybolur. Bunun ötesinde Şekil 5-13c' deki gibi, homojenlik mükemmel değilse, birazcık değişik Larmor frekansına sahip nükleuslar xy düzleminde birbirlerinden yelpaze gibi açılırlar. Bunlardan bazıları dönen xy düzleminden biraz hızlı, bazıları biraz yavaş hareket ederler. Eğer y' ekseni boyunca 180°' lik bir puls uygulanırsa bütün vektörlerin x' koordinatındaki işaretleri değişir. y' Ekseni boyunca uzanan vektör ise aynı çizgi doğrultusunda bulunduğu için etkilenmez. Homojensizlikten +x' bileşeni artık -x' pozisyonuna geçmiştir. (d)' Deki gibi bu vektörlerin hareketlerinin yönü değişmediğinden birbirlerinden uzaklaşmak yerine birbirlerine doğru hareket ederler. Aynı şekilde -x' bileşeni ise +x' bileşeni olmuştur ve y' eksenine doğru dönmeye başlar. (e) ' Deki gibi tam τ zamanından sonra y' ekseni boyunca bu vektörler tekrar odaklanır.

90° x'- τ - 180° y' - τ puls sırası spin- yankısını vermek için her 2τ peryodunda tekrarlanır. Yankının şiddeti birinci dereceden bir hız sabiti ile azalır. T_2 burada gerçek spin-spin relaksasyon zamanıdır ve magnetin homojensizliğinden bağımsızdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PROBLEMLER

5.1 Aşağıdaki subsutitüye etanların önce hızlı sonra da yavaş C-C bağı etrafında döndürülmesi ile elde edilen izomerlerin spektral notasyonlarını (AB, ABX, vb.) veriniz.

(a) CH_3CCl_3 (b) CH_3CHCl_2; (c) CH_3CH_2Cl; (d) $CHCl_2CH_2Cl$.

Yavaş dönmelerde birden fazla rotamer olabilir.

5.2 7-Metoksi- 7,12-dihidropleiadenin halka dönüşümü -20°C'de dondurulabilir. İki konformasyon 2/1 oranında gözlenir. Daha az bulunan izomerin 12-CH_2AB dörtlüsünün düşük alan kısmı ışınlandırıldığında, 7-metin protonunun intensitesi %27 kuvvetlenir. Aynı protonun çift ışınlandırılması, esas bileşende hiç bir değişiklik yapmaz. Bu iki konformasyon izomerleri nelerdir ve hangisi daha fazladır.

5-3 Permetiltitanocen, azotun aşırısı ile -10°C' nin altında tepkimeye girerek 1/1 oranında bir kompleks verir. Bu kompleksin metil rezonansı -50°C'nin üzerinde sadece keskin tekli bir pik verir. -72°C nin altında, intensiteleri tam aynı olmayan, rezonansları tersinir olan iki pike yarılır. Eğer azot ^{15}N ile çift etiketlenir ise, ^{1}H-ayrıştırılmış ^{15}N spektrumu, toplam şiddetleri düşük sıcaklıktakine benzemeyen bir tek, bir de AX dörtlüsü vermektedir [J (^{15}N - ^{15}N) = 7 Hz]

Bu gözlemleri yapıyı dikkate alarak açıklayın

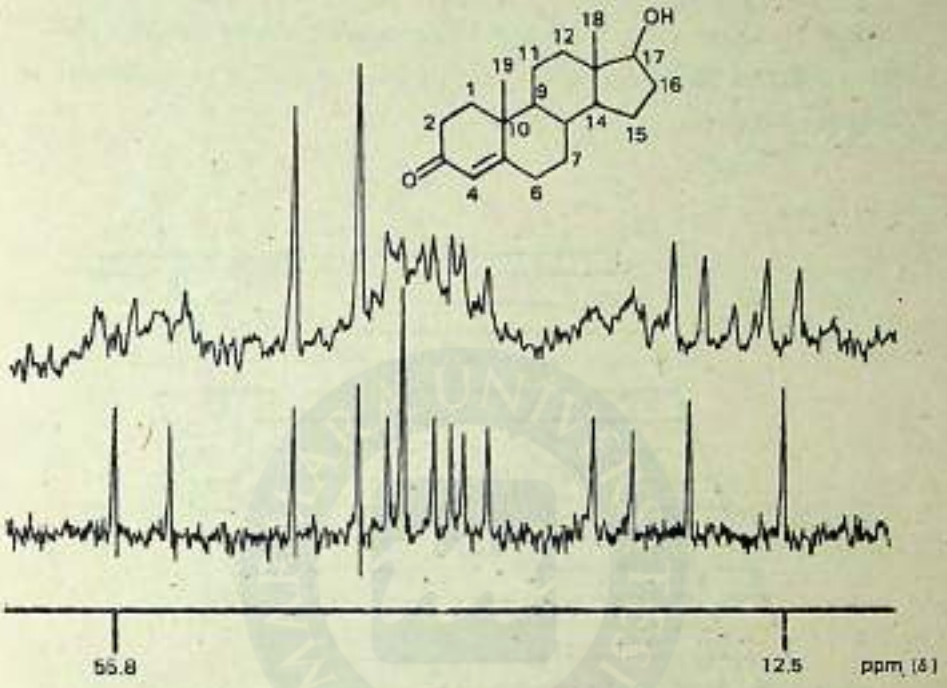
$[C_5(CH_3)_5]_2Ti + N_2 \rightleftarrows [C_5(CH_3)_5]_2TiN_2$

5.4 a. $CDCl_3$ içerisindeki $C_6H_5CH_2SCHClC_6H_5$'un metilen protonlarının rezonansı oda sıcaklığında AB'dörtlüsüdür, Neden?

b. Yüksek sıcaklıkta AB spektrumu A_2 teklisine dönüşür $\Delta G^{\#}$ = 15.5 k cal/mol' dur. Hız 0,0190 - 0,267 M derişim sınırları içerisinde derişimden bağımsızdır. Mekanizma yönünden açıklayınız.

5.5 Testosteronun rezonans ötesi (üst) ve tamamen (alt) porotondan ayrılmış ^{13}C [^{2}H] spektrumu aşağıda verilmiştir. Yapabildiğiniz kadar, karışıklıklar varsa bunlara dikkat ederek, yorumlayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



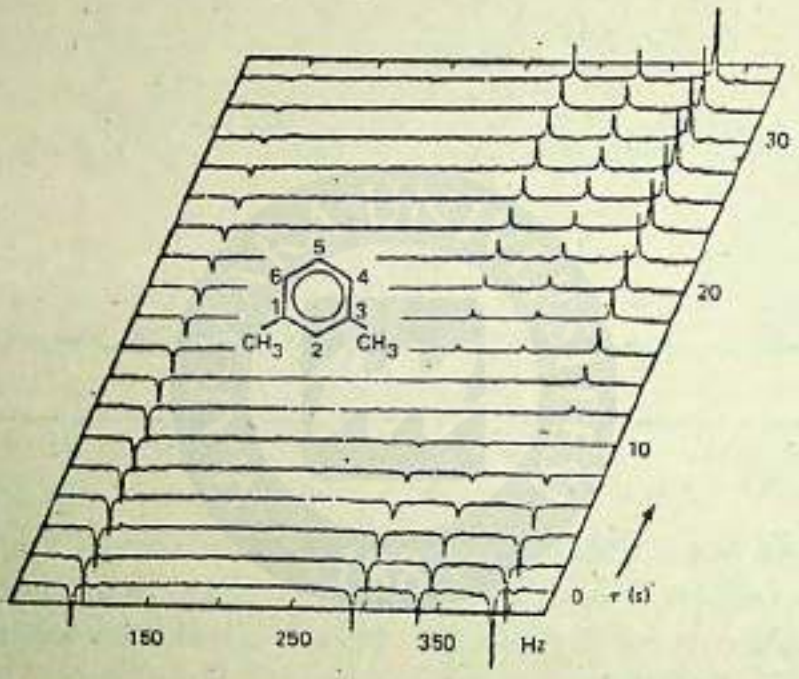
5.6 Asetonitrilde (CH_3 - C≡N) CH_3 ile ^{14}N arasında herhangi bir eşleşme yoktur, fakat buna karşı gelen izonitrilde vardır. Nedenini açıklayınız. Bu olay uzaklıkla ilgili değildir ve genel olarak nitriller ve izonitriller için böyledir.

5.7 ^{14}N çizgi (pik) enleri hakında yorum yapınız.

$^{+}NMe_4$	<0.5 Hz
Me_3N	77
	172
$MeNO_2$	14
anilin	1300

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5-8 m-Ksilen aromatik karbonlarının inversion-kazanma (180° - τ - 90°) spektral dizisi aşağıda verilmiştir. Rezonansları tanımlayınız ve T_1'in değerini tahmin ediniz (sıfırlara bakın).



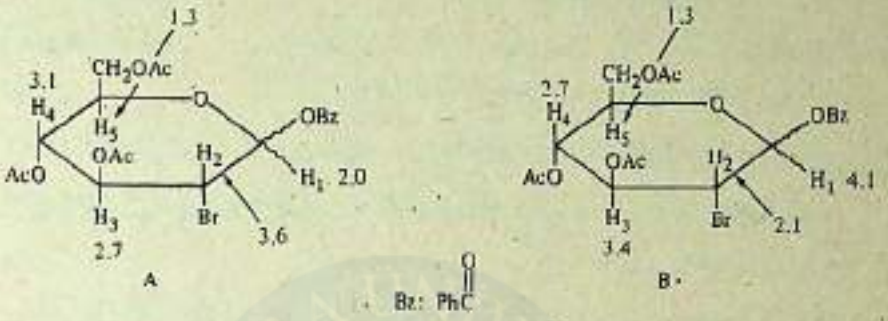
5.9 1-Dekanol aşağıdaki T_1 değerlerini vermektedir. 1-Bromodekan ile bunu karşılaştırın.

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - (CH_2)_5 - CH_2 - OH$

3.1 2.2 , 1.6 1.1 0.8-0.83 0.65

5.10 Normal olarak yatay protonların mı, yoksa dikey protonların mı relaksasyon zamanları kısadır? Neden? Relaksasyon zamanlarını kullanarak (T_1, saniye) aşağıdaki şekerlerin anomerik (C1) konfigurasyonunun konformasyonunu belirleyiniz (1) A ve B deki H1 için T_1 değerinin büyüklüğünü yorumlayınız (yorumlamada anomerik konfigurasyonu düşünün); (2) Her iki anomerin H4 hidrojenlerinin T_1 değerlerini tahmin ediniz. (3) A ve B deki H3'lerin T_1 göreceli değerlerini yaklaşık tespit ediniz (4) A ve B'deki H2 ler için T_1'in göreceli değerini tahmin ediniz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



5-11 Ribo -C- nükleosidinde baz ‚C1' karbonuna bağlanmıştır. α ve β formlarının (C1 epimeri) T_1 değerlerinde, farklılıkları bulunabilir.

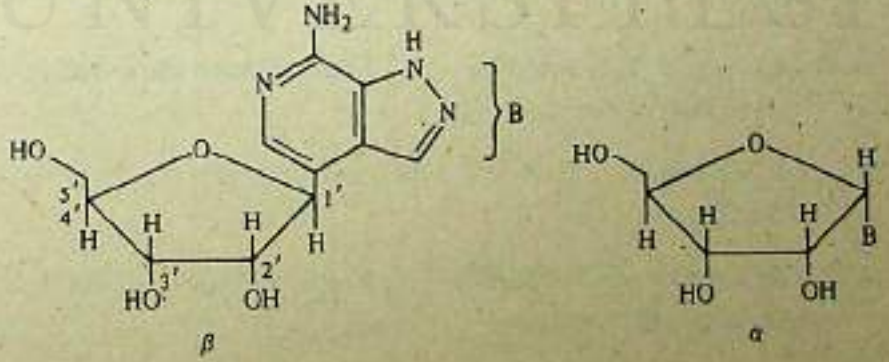
a) Aşağıdaki proton T_1 (saniye) verilerini düşünün.

	H1'	H3'	H5'	H5"
İzomer 1	1,60	1,31	0,45	0,45
İzomer 2	3,33	1,37	0,40	0,40

Hangi izomer (1 veya 2) α ' dır hangisi β ' dır. Neden H1'in T_1 değeri izomerlerde farklı fakat H3', H5' ve H5" hemen hemen aynı. Neden H5' ve H5" ' in T_1 değerleri diğer değerlerden daha küçüktür? Mantık yürütürken dipolar relaksasyonu düşünün.

α Ve β formlarını fark etmek için

b) diğer bir NMR metodu (T_1'den başka), önerebilirmisiniz?



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

Dinamik İşlemler

5.1 J.I. Kaplan; G. Fraenkel, "NMR of Chemically Exchanging systems," Academic Press, New York 1980.

- G. Binsch; H. Kessler, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19, 411 (1980);

- J. Sändstrom, Dynamic NMR Spectroscopy. Academic Press, London, 1982.

5.2 H. Kessler, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 9,219 (1970)

5.3 M.Öki, Top. Stereochem., 14, 1 (1983).

5.4 F.G. Riddell, "The Conformational Analysis of Heterocyclic Compounds," Academic Press, London, (1980).

5.5 S.A.P., Marchand, "Stereochemical Applications of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems", Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL, 1982.

5.6 J.B. Lambert,"Top. Stereochem., 6,19, (1971).

Relaksasyon Etkileri

5.7 D.A. Wright, D.E. Axelson, G.C. Levy, Magn. Reson. Rev., 3, 103 (1979)

.5-8 J.R. Lyerla, Jr., G.C. Levy, Top. Carbon-13 Spectrosc., 1, 79 (1974)

5.9 NMR Shift Reagents, R.E. Sievers, ed., Academic Press, New York, 1973.

5.10 J.H. Noggle, R.E Schirmer, "The Nuclear Overhauser Effect, Academic Press, New York, (1971).

5.11 J.K. Saunders, J.W. Easton, "Determ. Org. Struct. Phys. Meth. 6, 271 (1976).

5.12 J.B. Lambert, R.J. Nienhuis, W. Keepers, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20, 487 (1981).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çoklu Işınlandırma ve Çoklu Puls Teknikleri

5.13 W. McFarlane, D.S. Rycroft, Ann. Rep. NMR Spectrosc. 9, 320 (1979).

5.14 Nuclear Magnetic Resonance, A Specialist Peryiodical Report, The Chemical Society, London, (çoğu sayılarda derlenmiştir)

Karbon-13 ve Protonun Dışındaki Elementlerin NMR'si

5.15 E.F. Mooney, "An Introduction to ^{19}F NMR spectroscopy, Heyden and Son, London, 1970.

5.16 V.Wray, Ann. Rep. NMR Spectrosc. 14,1, (1983).

5.17 G.C. Levy; R.L. Lichter,

"Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Wiley, New York, 1979.

5.18 (Boron-11 NMR): A.R. Siedle, Ann. Rep. NMR Spectrosc. 12, 177 1982.

5.19 D.G. Gorenstein, Phosphorus-31 NMR, Academic Press, New York, 1984.

5.20 (Deuterium NMR) H.H. Mantsch, H.Saito, I.C. P Smith, Progr. NMR Spectrosc. 11,211 (1977).

5.21 P. Losslo, NMR of Newly Accessible Nuclei, Academic Press, London, 1983 (Vol. 1) 1984 (vol. 2).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM 6

ÖZEL PULS SIRASI VE İKİ-BOYUTLU NMR SPEKTROSKOPİSİ

Son yıllardaki en önemli gelişmelerden bir tanesi de, hızlı Fourier çevrimini yapabilen, puls sıraları arasına gecikme zamanı koyabilen ve puls açılarının hassas bir şekilde ayarlanmasını sağlayan mikro bilgisayarların gelişmesidir. Geliştirilen bu teknik, NMR deneylerine yüzlerce yeni puls sıralarının eklenmesine neden oldu. Bunlar aşağıda, kısaca bahsedilen birçok önemli işlemleri içermektedir: (a) metil, metilen, metin ve kuaterner karbonları şüphesiz bir şekilde ayırt eden puls sırası, örneğin APT, DEPT ve ADEPT vb.; (b) Proton - proton, karbon ve son yıllarda da karbon - karbon eşleşmesinin gözlenmesi için geliştirilen iki boyutlu NMR spektroskopisi ve (c) daha önce de bahsedilen NOE fark spekturumunun çok küçük farklılıklar (kuvvetlendirmeler) için ölçülmesidir.

Yeni geliştirilen birçok puls sırası, nükleusun uyarılması ile tespiti (kaydı) arasındaki zamanın isteğe göre değiştirilebilme gerçeğine dayanır. Tabi ki Maksimum şiddet, bir nükleusun uyarılmasından sonra sinyalinin tespitinde olur. Fakat uygulanan pulstan sonra tespite kadar araya değişik gecikme zaman periyotları konursa, bu zaman içerisinde nükleuslar birbirleri ile etkileşimde bulunurlar. Bu etkileşme zamanı, ileride görüleceği gibi nükleusun incelenmesinde çok kuvvetli işlemlerin geliştirilmesini sağlayacaktır.

Burada işin fazla karmaşık matematik açıklamasına girmeden sadece değişik puls sıraları ve onların nükleuslar üzerindeki etkileri gözlenecektir. Her ne kadar daha önce açıklanmışsa da, kuvvetli magnetik alan Bo'ın ve radyo frekansı pulsunun nükleus üzerine olan etkileri ve bunların daha sonraki davranışlarının kapsamlı bir şekilde tekrar edilmesi uygun olacaktır. Daha önce belirtildiği gibi ^{1}H veya ^{13}C kuvvetli bir magnetik alana konduğu zaman, ya uygulanan magnetik alan yönünde, Bo, veya ona zıt yönde olmak üzere iki spin konumundan biri-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ni seçecektir. Uygulanan magnetik alan yönünde sadece Boltzmann fazlalığı kadar (yüz binde bir tane) nükleus vardır ve bu net magnetizasyon Mo'a karşılık gelir (Şekil 6.1a).

Bilindiği gibi nükleuslar küçük bir giroskop gibi davranırlar ve $W = \gamma B_0$ açısal hızı ile z ekseni etrafında preses ederler. Burada γ nükleusun giromagnetik oranıdır.

Eğer x-ekseni boyunca bir radyo pulsu uygulanırsa Mo magnetizasyonu z ekseninden eğilir ve $W = \gamma B_1$ hızı ile z-y düzleminde x' ekseni etrafında preses etmeye başlar [Şekil 6.1 (b), (c)]. Daha önce açıklandığı gibi pulsun tutulma zamanı ve gücü M_0'ın z ekseninden ne kadar eğileceğini belirler. Örneğin ^{13}C nükleusunun tam bir daire yapıp orijinal durumuna gelebilmesi için 25 gauss şiddetindeki bir puls 22 mikro saniye tutulmalıdır (yani + z den + y' ye, sonra - z ve tekrar + z' ye).

Bu 360°' lik bir pulsa eşittir. 90°' lik bir puls [Şekil 6.1 (b), (c)] için bekleme zamanının dörtte biri, yani 5,5 μS' lik bir zaman ve 180°' puls içinse (genellikle π - pulsu denir) pulsu 11 μS tutmak gerekir. 180° 'lik puls aynı zamanda magnetizasyonun ters çevrilmesine neden olur. Bu şekilde puls zamanının isteğe göre tutulması ile istenilen açıya magnetizasyon eğilebilir. 35° Eğimden sonra magnetizasyonun bileşenleri Şekil 6.1 (d) de görülmektedir.

Puls, z-ekseni boyunca uzanan dikey magetizasyonu, y-ekseni boyunca uzanan transvers magnetizasyonuna çevirir. x-y Düzleminde dönen transvers magnetizasyonu devamlı değişen bir magnetik alan yaratır ki buda alıcıda alternatif bir akımın yaratılmasına neden olur. Puls kaldırıldığında relaksasyon işlemlerinden ve alan homojensizliğinden dolayı sinyal gücü azalır. Sinyal gücündeki bu azalma zayıf alternatif bir akım olarak gözlenir ve serbest endüksiyon bozulması (FID) olarak detektörde kayıt edilir. Organik moleküllerde değişik Larmor frekanslı çoğu nükleuslar FID'ye yardım ederler ve ortaya çıkan bu puls interferogramlarının Fourier çevrimi NMR spektrumunu verir. Burada Larmor frekansı w, sinyalin pozisyonunu, transvers magnetizasyonunun ömrü ise, sinyalin enini tespit eder. NMR sinyalinin çok yavaş azalması

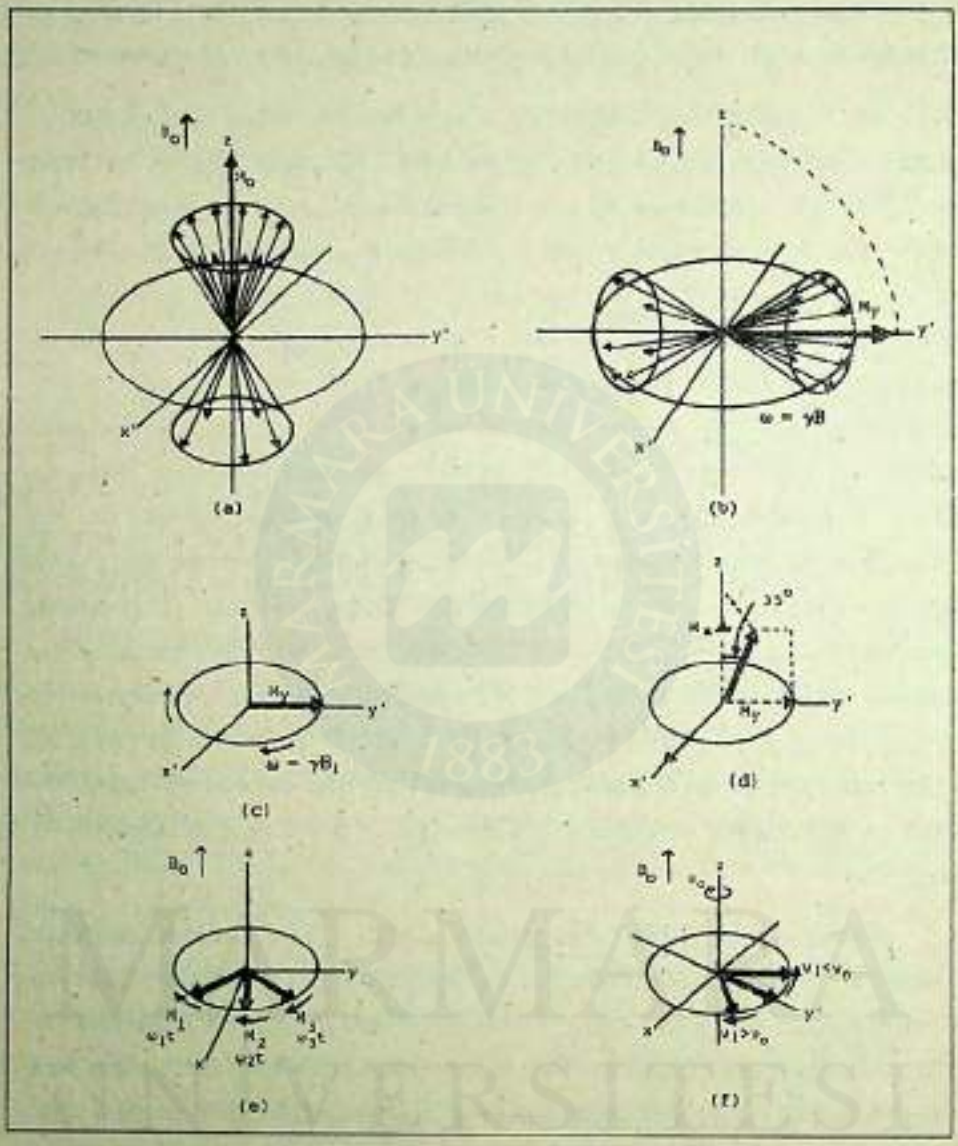
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(veya uzun etkili transvers relaksasyon zamanı, T_2^*) keskin sinyaller verirken hızlı serbest endüksiyon bozulması çok geniş sinyaller üretir.

Bir moleküldeki bütün nükleusların hepsi kimyasal olarak aynı olmadıklarından ve değişik derecelerde perdelendiklerinden hiç bir zaman bunların hepsi tamamen aynı açısal hız ile preses etmezler. t Zamanı kadar preses etmelerine müsade edildiğinde, bunlar değişik göreceli açısal hızlara sahip, w_1t, w_2t, w_3t vb. farklı birtakım magnetik vektörlere ayrılırlar [Şekil 6.1 (e)]. Böylece daha hızlı giden bir vektörle daha yavaş giden bir vektör arasındaki açı farkı zamanla büyür, tekrar azalmadan 180° de maksimuma erişir ve dairenin yarısını kat eden daha hızlı giden vektör daha yavaş gideni yakalamaya başlar. Yukardaki bu tartışmalarda x ve y eksenlerinin sabit kaldığını düşündük, matematiksel işlemleri azaltmak ve anlamayı kolaylaştırmak için, sanki bu eksenlerin döndüğünü düşüneceğiz. Buna referans çerçevesinin dönmesi denir. Eğer bu eksenleri z-ekseni etrafında belirli bir sabit frekansta döndürürsek (örneğin TMS'nın protonlarının presesyon frekansında) [Şekil 6.1 (f)] ve magnetik vektörlerin hareketlerini TMS vektörüne göre gereceli olarak gözlersek, TMS vektörünün y'-ekseni boyunca sabit kaldığını ve diğer vektörlerin yavaşça hareket ettiklerini izleriz.

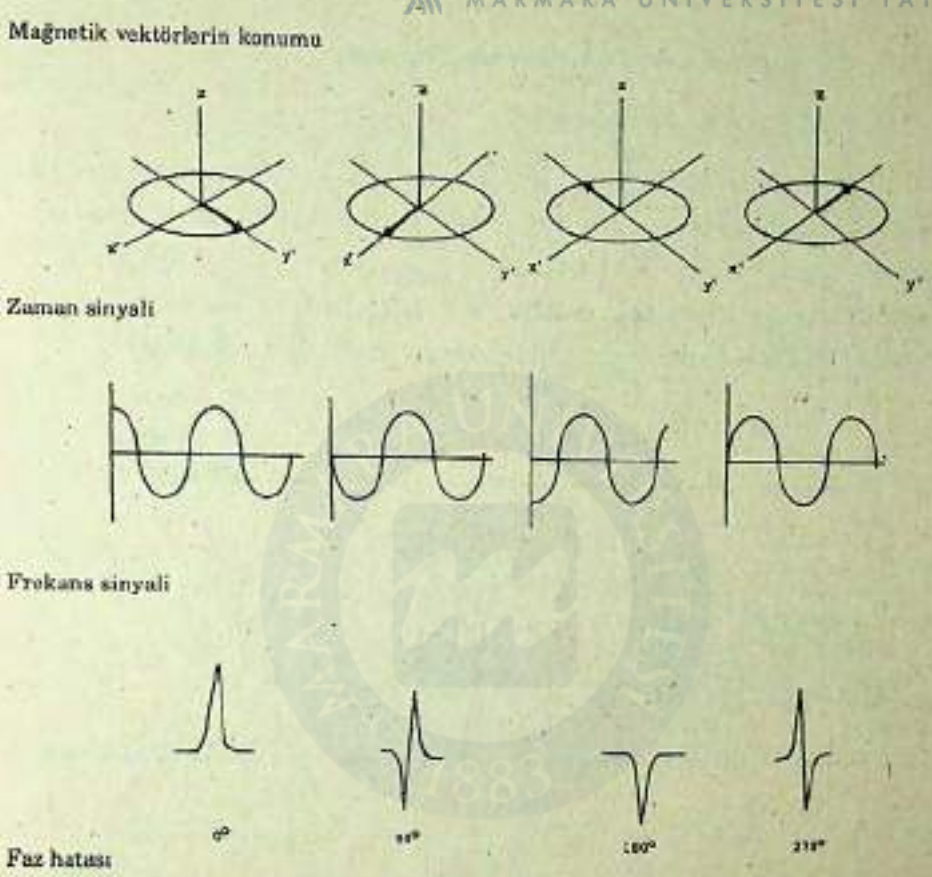
Spektrumda TMS'e göre yukarı alanda çıkan piklerin magnetik vektörleri TMS'ye göre daha yavaş hareket eden vektörler, TMS'den daha uzak, düşük alanda çıkan sinyallere karşılık gelen vektörler ise, TMS'den daha hızlı hareket eden vektörlerdir [Şekil 6.1 f]. Böylece kimyasal kayma, magnetik vektörlerin göreceli açısal hareketlerine göre değişik tiplere ayrılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.1 (a) Mo, magnetizasyonunun denge durumu. (b) ve (c) 90° pulsun uygulanması ile magnetizasyonun 90° eğilmesi. Bu My ile gösterilmiştir. Sabit referans çerçevesi içerisinde magnetizasyon x, y düzleminde z-ekseni etrafında $w = \gamma B$ açısal hızı ile döner. (Dönen referans çerçevesi içerisinde xy düzleminin kendisi döner kabul edilir, böylece My sabit gözükür.) (d) 35° lik pulsun uygulanması magnetizasyonu Mo 35° döndürür. y ve z eksenleri boyunca uzanan vektör bileşenlerine My ve Mz denir. (e) M_1, M_2 ve M_3 vektörleri kimyasal kaymaları farklı üç değişik nükleusa aittir. Rezonansları TMS'dan daha düşük alanda çıkan nükleusların vektörleri TMS vektöründen daha fazla ayrılmış olanlardır ve bunlar değişik göreceli açısal hızlarla proses ederler. W_1t, W_2t, ve W_3t. (f) Aynı (e) gibi fakat dönen referans çerçevesi içersinde.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.2 Magnetik vektörün pozisyonu ile zaman, frekans sinyalleri ve faz hatası arasındaki ilgiler.

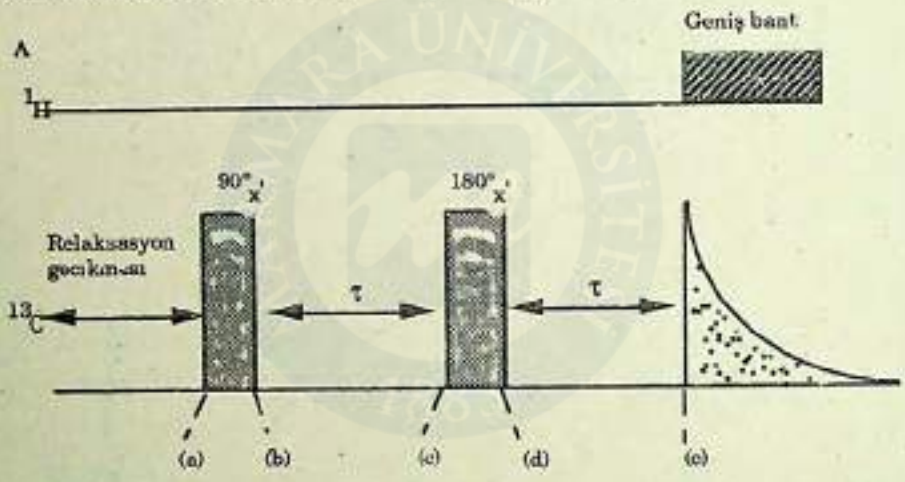
Dönen referans çerçevesinde vektörlerin göreceli hareketleri çok yavaştır ve böylece Bo ekseni boyunca uygulanan statik magnetik alanın etkisi zorunlu olarak kaybolur, bu da gözlenen nükleusların zayıf girişimlerine neden olarak onların daha net olmasını sağlar. Magnetik vektörlerin x-y düzlemindeki yerleri ile zaman sinyali, frekans sinyali ve faz hataları arasındaki ilgileri Şekil 6.2'de verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6.1 Spin-Yankı ve Polarizasyon Transferi

6.1.1 Spin-Yankı Ölçümleri

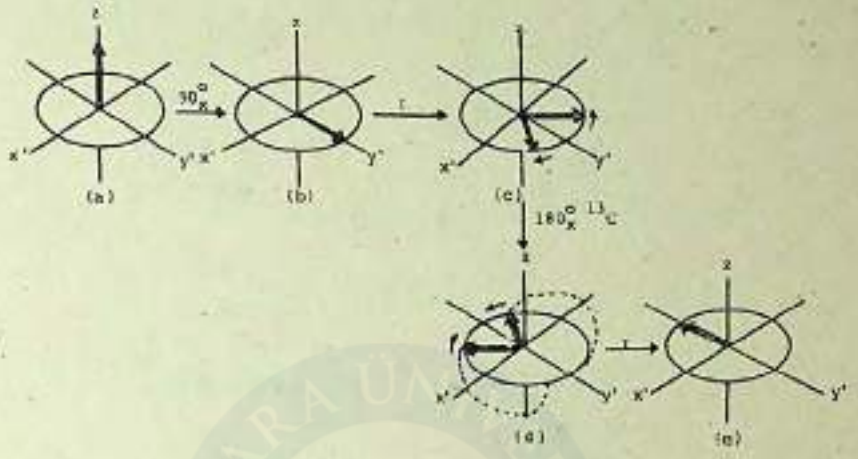
Daha önce Kısım 5-6.1' de T_2 ölçümleri için bahsedilen spin-yankı puls sırası ve vektörlerin davranışları Şekil 6.3 A ve Şekil 6.3 B'de verilmiştir. Eğer burada ^1H bölgesine de aynı anda bir radyo frekans alanı uygulanırsa, yankı magnetüdünün J-modülasyonu ortaya çıkar ki bu da her bir karbon atomunun kaç hidrojene bağlı olduğunu gösterir.



Şekil 6.3A ^{13}C Spin-yankı puls sırası

Bu olayın tam olarak anlaşılması için, spin-spin eşleşmesinin spin- yankı eşleşmesini nasıl etkilediğini düşünmek gerekir. Önce birbirleri ile eşleşen A ve X gibi heteronükleer bir spin sistemini düşünelim. A magnetizasyonu komşusu X nükleusunun iki farklı α ve β spin seviyelerini hissedecektir. Bundan dolayı A'nın net magnetizasyonu, iki farklı magnetizasyon bileşeninden meydana gelecektir $M_A^{x\alpha}$ ve $M_A^{x\beta}$. A nükleusu 90°'lik bir puls ile uyarıldıktan sonra, A' nın bileşenleri $M_A^{x\alpha}$ ve $M_A^{x\beta}$, uygulanan magnetik alan Bo etrafında değişik hızlarla preses edecektir. [Şekil 6.4 (a) sabit referans çerçevesi içerisinde sunulmuştur.]

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

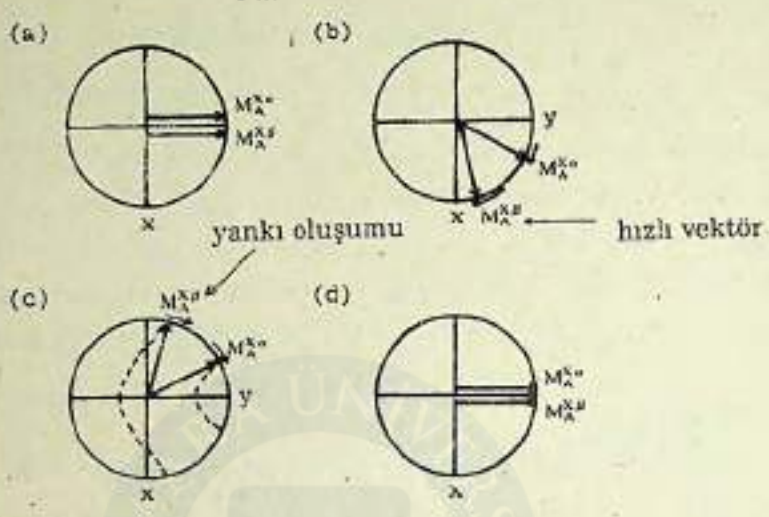


Şekil 6.3 B (a) $90°_x$ pulsunun uygulanmasından önceki dikey magnetizasyonunun durumu. (b) $90°_x$ pulsunun uygulanması, magnetizasyonu x'y' düzlemine y'-ekseni boyunca eğer. (c) $90°_x$ pulsunun uygulanmasından τ zamanı sonrası magnetizasyon vektörlerinin dışa doğru açılmaları (d) $180°$ ^{13}C pulsunun uygulanması, magnetizasyonların x'-ekseni etrafında ters çevrilmelerine neden olur. Yani vektörler ayna görüntüsü şekline dönüşür. (e) τ gecikme zamanından sonra, spin-yankı formasyonu tamamlanır ve vektörler y' ekseni boyunca fokus olurlar.

Eğer J_{AX} pozitifse o zaman, $M_A{}^{x\beta}$ birazcık fazla frekansla preses ettiği, $\nu_A+1/2J_{AX}$ ve $M_A{}^{x\alpha}$'nın da birazcık yavaş frekansla preses ettiği $\nu_A - 1/2\ J_{AX}$ düşünülür. Böylece bu iki magnetizasyon vektörü τ sabit zaman aralığından sonra birbirinden ayrılırlar (Şekil 6.4 b). Eğer 180°A pulsu y-ekseni boyunca uygulanırsa A nükleusunun magnetizasyon vektörü y-ekseni karşısına ayna görüntüsü pozizyonundaki yerine döndürülür (Şekil 6 c). 180°A pulsu A nükleusu için seçimli olduğundan, X nükleusunun spin durumunu etkilemez, A vektörünün bileşenlerinin pozisyonları değiştiği halde hareket yönleri değişmez, böylece hızlı giden A vektörü, $M_A{}^{x\beta}$, yavaş giden A vektörünün $M_A{}^{x\alpha}$ arkasında kalır. Sonunda vektörler gittikçe yaklaşır ve τ zamanından sonra karşılaşırlar ($M_A{}^{x\beta}$ $M_A{}^{x\alpha}$yı yakalar). Bu şekilde yankı yaratılmış olur (Şekil 6.4 d)].

Yukardaki belirtilen bu durum hetereonükleer sistemler için geçerlidir.

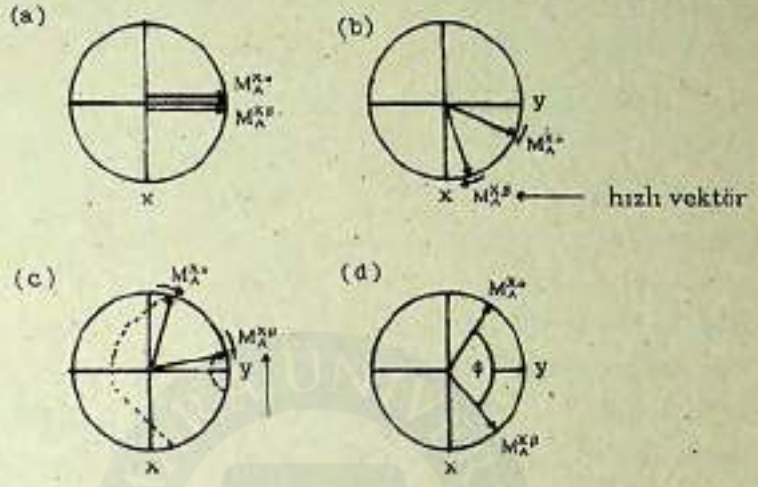
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.4 Spin-yankı puls uygulamasında heteronükleer AX spin sisteminde A nükleusunun magnetizasyon vektörünün x-y düzlemindeki gelişmesi (sabit referans çerçevesi içerisinde sunulmuştur): (a) 90°_{x} A pulsundan hemen sonraki pozisyon; (b) τ zamanından sonra vektörlerin pozisyonu; (c) 180°_{y} A pulsundan sonra vektörlerin pozisyonları; (d) τ zamanından sonra vektörlerin son pozisyonu.

Eğer hem A hem de X nükleusları aynı ise, (yani homonükleer sistem) o zaman, değişik durumla karşılaşılır (Şekil 6.5). Eğer A nükleusu 90° pulsa maruz kalırsa τ zaman peryodunda $M_A^{x\alpha}$ ve $M_A^{x\beta}$ vektörleri, yukarıda hetereonükler durumda tartışıldığı gibi, birbirinden ayrılmaya başlarlar [Şekil 6.5, (a) ve (b)]. Bununla beraber A spinlerine uygulanan 180° puls, homonükleer durumda X nükleuslarının popülasyonlarının da ters çevrilmelerine neden olur. Çünkü A ve X aynı türden oldukları için (örneğin her ikiside proton) bu puls seçici değildir. X_α bundan dolayı X_β, ve X_β da X_α olur. Böylece $M_A^{x\alpha}$ ve $M_A^{x\beta}$ yer değiştirmiş olur [Şekil 6.4 ve 6.5 de (c)'yi karşılaştırın]. Hızlı giden $M_A^{x\beta}$ vektörü $M_A^{x\alpha}$ vektörünün önüne geçer ve τ zamanından sonra vektörler birbirinden daha da ayrılır ve fokus işlemi olmaz. Bu Şekil 6.5 (d)'de gösterilmiştir. Bu iki bileşenin açısal frekans farkı $2\pi J_{AX}$' dir ve burada J_{AX}, A ve X arasındaki eşleşme sabitidir. 2 τ zaman peryodundan sonra faz açısı $\emptyset = 4\pi J_{AX} \tau$ denklemiyle verilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



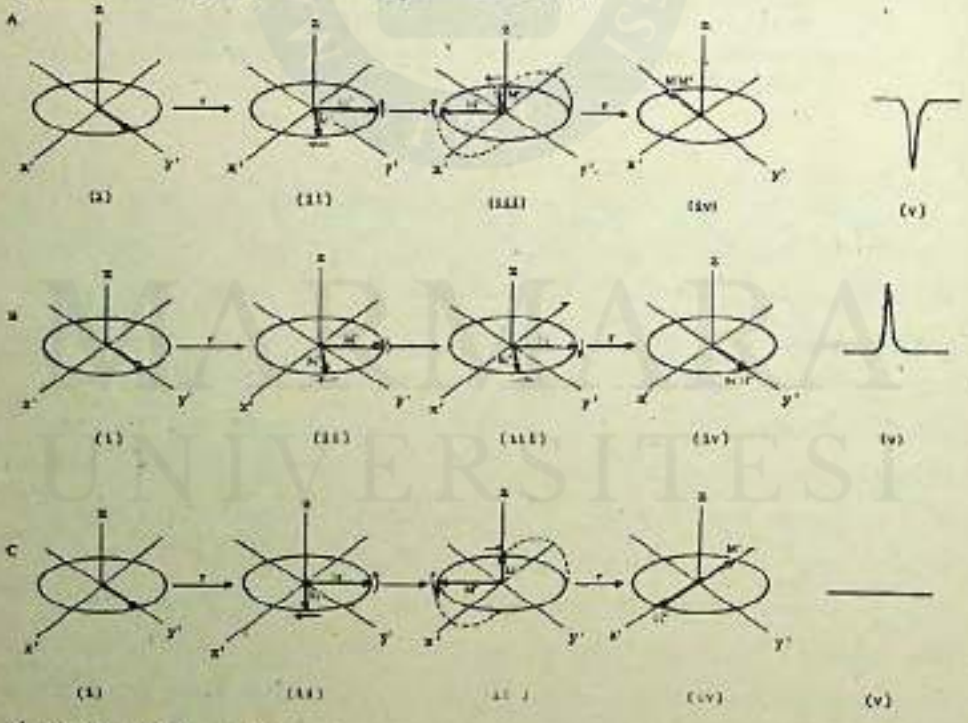
Şekil 6.5 Spin-yankı deneyinde homonükleer AX spin sisteminin A magnetizasyon vektörünün x-y düzlemindeki gelişimi (sabit referans çerçevesinde verilmiştir). (a) 90°_{x} (A) pulsundan hemen sonra (b) τ zamanından sonra (c) $180^{\circ}y$ seçici olmayan pulsu (veya bir çift $180^{\circ}y$ (A) /$180^{\circ}y$ X pulsları) burada şimdi yavaş giden vektör yavaş giderken x-eksenini geçmiştir, (d) τ zamanından sonra (faz açısının geliştiğini fakat yarısını oluşturmadığını gösterir)

Şekil 6.6 dönen referans çerçevesinde heteronükleer ve homonükleer sistemlerin geçitli spin- yankı oluşumunu göstermektedir. Heteronükleer durum için, 180°_{x} pulsunun A' ya mı yoksa X' mi uygulanmasına bağlı olarak iki değişik şekil oluşur. Şekil 6.6 A, X nükleusuna 180°_{x} pulsunun uygulanmasından sonra magnetik vektörün davranışını göstermektedir. Diğer taraftan Şekil 6.6 B 180°_{x} pulsunun A nükleusuna uygulanmasından sonraki davranışını göstermektedir. Birinci durumda 90°_{y} pulsunun uygulanması, X nükleuslarının magnetizasyonunun y'-ekseni boyunca yönlenmesine neden olur (Şekil 6.6 A (i)]. Takip eden τ zaman peryodunda, komşusu A nükleusu ile eşleşmesinden dolayı X nükleusunun iki magnetizasyon vektörü, birbirinden ayrılırlar ve τ zamanı sonra Şekil 6.6 A (ii)'deki gibi gösterilebilirler. Eğer şimdi 180°_{x} pulsu X nükleusuna uygulanırsa (yani magnetik vektörü tartışılan nükleus) magnetik vektörler 180° çevrilirler [Şekil 6.6 A (iii)]. τ Zaman peryodundan sonra (yani ilk 90° pulsundan 2τ zaman peryodundan son-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ra) birleşerek yankı oluşumuna neden olurlar [Şekil 6.6 A (iv)]. Sonunda - y ekseninde birleştikleri için negatif bir pik kayıt edilir [Şekil 6.6 A (v)].

Diğer taraftan, A nükleusuna 180°_{x} pulsu uygulanır ve X nükleusunun magnetizasyon vektörünün davranışı gözlenirse, değişik bir durum ortaya çıkar [Şekil 6.6 B]. A nükleusuna 180°_{x} uygulandığı için X magnetizasyon vektörünün pozisyonunda çevrilme olmaz. 180°_{x} pulsu A nükleusunun spin konumunun tekrar etiketlenmesine neden olur. Böylece iki vektörün etiketleri (M' ve M") karşılıklı değiştirilir, fakat hareket yönleri değişmediğinden, tekrar bir araya gelirler. τ Zaman peryodu sonrası birleşirler ve yankı meydana gelir [Şekil 6.6 B (v)]. Üçüncü olasılık ise, hem A hem de X nükleusuna aynı anda iki $180^{\circ}x$ pulsunun uygulanmasıdır. 90°_{y} Pulsunun uygulanmasından sonra 2τ zamanında, iki magnetik vektör tam zıt yönde uzandıklarından etkileri birbirini götürür ve sinyal gözlenmez [Şekil 6.6 C (v)].



Şekil 6.6. AX Sistemi için spin-yankı deneyi Vektör diyagramı X nükleusu içindir. (A) Heteronükleer durumu ve $180^{\circ}x$ pulsu X nükleusuna uygulanmıştır; (B) heteronükleer durumu $180^{\circ}x$ pulsu A nükleusuna uygulanmıştır. (C) Homonükleer durumu (180° pulsu hem A ve hem de X'i etkiler); Heteronükleer durumda A ve X nükleuslarına aynı anda uygulanan $180^{\circ}x$ pulslar homonükleer durumdaki aynı durumu yaratır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Magnetik vektör diagramı ise Şekil 6.5'de gösterilen homonükleer sisteme benzer. Homonükleer sistemde 180°x pulsu seçici olmadığından hem A hem de X nükleusunu etkiler. Bundan dolayı 180°x pulsu komşu nükleusun spin konumlarını karşılıklı değiştirirken, gözlenen nükleusun da çevrilmesine neden olur [Şekil 6.6 C, (ii)- (iii)]. τ Zaman peryodundan sonra, magnetizasyon vektörü fokuslanmaz, fakat birbirini yok eder [Şekil 6.6 C, (iv)] ve sinyal gözlenmez [Şekil 6.6 C, (v)].

180°x seçici pulsu uygulandığı zaman, tekrar fokuslanma işi sadece heteronükleer sistemler içindir. Alanın homojen olmayışı ve kimyasal kayma farklılıkları, magnetik vektörün daha da birbirinden uzaklaşmasına neden olur, bu da X nükleusuna 180°x pulsunun uygulanması ile yok edilebilir. Pratik amaçlar için bu önemlidir, çünkü X nükleusunun Larmor frekansı, yukarda kabul edildiği gibi taşıyıcı frekansı ν_0 ile aynı değildir.

Heteronükleer sistemde puls sırası değiştirilmiştir ve 180° pulslar aynı anda her iki nükleusa da uygulanır (A ve X). Seçici tespit ile, yani A - [X] (A gözlenir, X ayrıştırılır), sinyalerin fazı, τ zamanına ve eşleşme sabitinin mutlak değerine bağlı spektrumlar elde edilir. CH sistemi için uygulanan puls sırası,

$$[90° (^1H) - \tau - 180° (^1H) / 180° (^{13}C) - \tau]_n$$

X spinleri ayrıştırılmış olarak, A spinleri için gözlenen yankı sırasının FID'sini verir. Kimyasal kaymanın tekrar fokus etmesini sağladığı halde, eşleşme sabitlerini tekrar fokus etmez. CH sisteminin kimyasal kaymalarını etkilemeden eşleşme sabitlerini tekrar fokus etmek için, aşağıdaki sıra kullanılır.

$$[90° (^1H) - \tau - 180° (^{13}C) - \tau)]_n$$

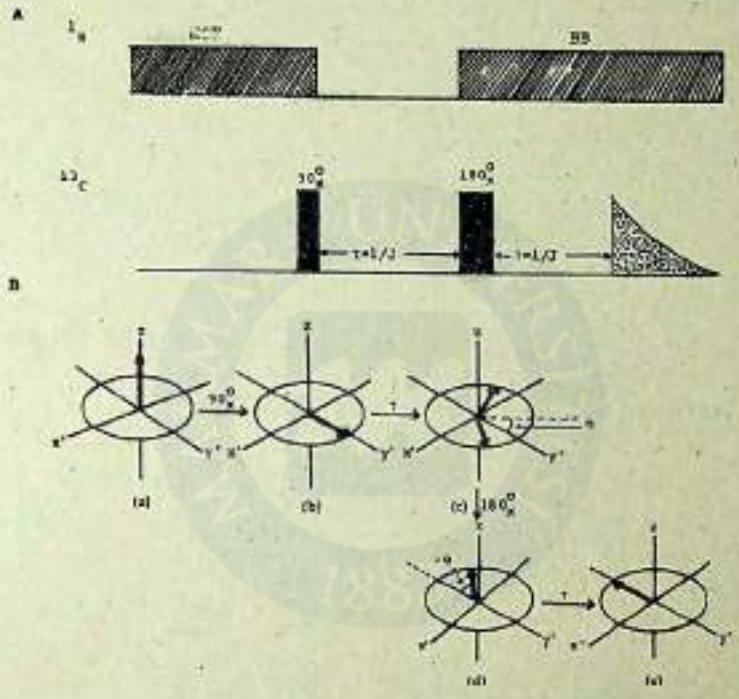
$^{13}C'$ na 180° pulsun uygulanması, $M_H{}^{C\alpha}$ ve $M_H{}^{C\beta}$ spin etiketlerinin değişmesine ve τ zamanından sonra çiftlilerin tekrar fokuslanmasına neden olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6.1.2 Geçitli Spin-Yankı (GASPE) ile Bağlı Proton Testi Deneyleri (SEFT)

Yukarda tanımlanan spin-yankı deneyleri CH_3, CH_2, CH ve kuaterner karbonları belirlemek için çok güçlüdür. Bağlı proton testi (APT) için Şekil 6.7'de gösterilen geçitli-spin-yankı (GASPE) puls sırası kullanılır. 90° Pulstan sonra, gelişme periyodunun birinci yarısında, proton ayrıştırıcının kapatılması ile, spin-spin eşleşmesinden dolayı spin-yankı genliğinde J-modülasyonu oluşur. Bu demektir ki sinyal yüksekliği, gecikme zamanı τ'nun kosinoidal bir fonksiyonudur. Bu değişme, CH, CH_2, veya CH_3 grupları için sinkronus şekilde olmaz, fakat bu grupların aralarındaki farkın gözlenebilmesi için herbirinin değişik özellikleri vardır. 90° Pulstan sonra, gecikme zaman aralığında CH gruplarının karbonları iki magnetizasyon vektörlerine ayrılır ve $\pm J/2$ frekansları ile dönerler; CH_2 gruplarının magnetizasyon vektörleri üçe ayrılır, ortadaki vektör sabit kalırken yandakiler $\pm J$ frekansı ile dönerler; CH_3 grubunun karbonları ise, dört magnetizasyon vektörüne ayrılırlar, iki tanesi yavaş frekansla $+J/2$ ve diğer ikisi de daha hızlı $\pm 3/2$ J frekansları ile hareket ederler.

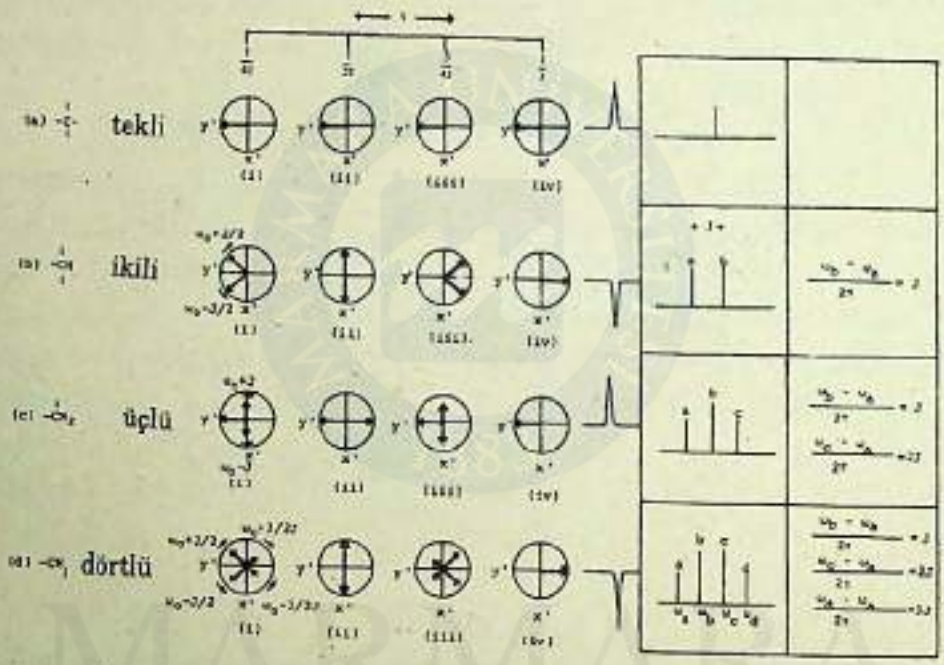
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.7. (A) Geçitli spin-yankı (GASPE) veya bağlı proton testi (APT) puls sırası. (B) CH çiftlisinde geçitli-spin-yankı sırası (a) Dengede (b) 90° ^{13}C pulsundan sonra (c) ilk zaman aralığı τ 'dan sonra, açı $\alpha = (\Omega - W_0)\,\tau$ radyan (d) ^{13}C 180° Pulsundan ve ^{1}H- geniş band ayrıştırılmasından sonra (e) son τ peryodundan sonra.

Kuaterner karbon atomları direkt olarak herhangi bir protonla bağlanmadıklarından bunların bir vektörü vardır ve sabit kalır. Net sonuç magnetizasyonu (veya sinyal genliği) y'-ekseni üzerindeki dedektör tarafından, karakteristik olarak farklı davranan CH_3, CH_2 ve CH grupları gecikme aralıkları τ'nun bir fonksiyonu olarak tespit edilir (Şekil 6.8).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.8. τ = 1/(4J), 1/(2J), 3/ (4J) ve 1/J olduğunda C, CH, CH_2 ve CH_3 magnetizasyon vektörlerinin gelişimini gösteren diyagram. $\tau = \frac{1}{J}$ olduğunda C ve CH_2 karbonları + y-ekseninde (pozitif pik) gözükürken CH ve CH_3 pikleri -y ekseninde (negatif pikler olarak) gözükürler. τ = 1/(2J) de sadece kuaterner karbonlar çıkar. Vektör pozisyonları, 180° ^{13}C pulsunun uygulanmasından sonra, ikinci τ peryodundaki durumu gösterirler. Sinyaller y bileşenlerinin toplamı şeklindedir.

Yankı yüksekliklerinin bir seri ölçümleri, bunlara karşılık gelen eşleşmelerin ürettikleri, modülasyonları içeren spektrumlar verirler ve bundan dolayı bu metoda J-spektroskopisi denir. Birinci gecikme zamanında ayrıştırıcının kapalı olmasından (genellikle 1/J), eşleşme bilgi-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

si bu peryotta korunur. Kimyasal kayma bilgisi ise her iki 1/J gecikme zamanında korunur.

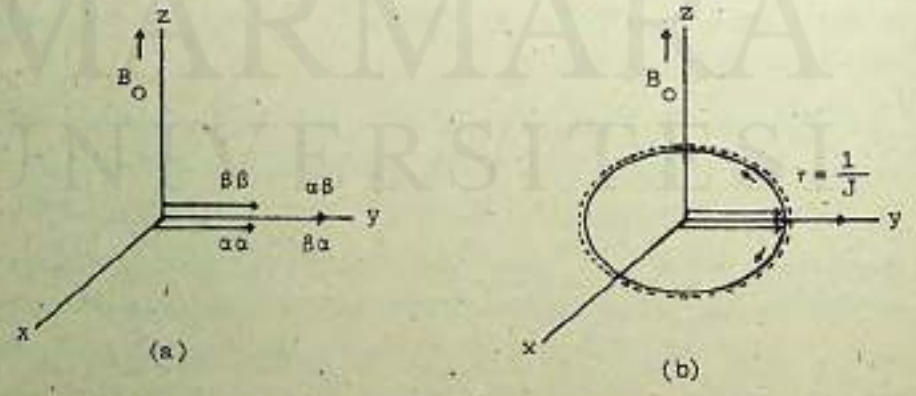
Şimdi APT puls sırasının CH, CH_2 grupları üzerine olan etkilerini düşünelim. Bu olayı basitleştiren varsayım, ışınlandırılan CH grubunun kimyasal kayması referans TMS ile aynı olduğudur (gerçekte bu varsayım doğru değildir). 90° Puls, magnetizasyonu y'-eksenine eğecektir ve y'-ekseninden ileriye hareket etmeyecektir. Hem alıcı, hem de ayrıştırıcı kapatılırsa, 90° pulstan sonra gecikme zamanı bulunduğundan, CH magnetizasyonu artık tek magnetizasyon olarak kalmaz, Wo + (J/2) ve Wo - (J/2) ' de $J H_z$ farkı ile iki vektöre ayrılırlar. [Şekil 6.8, (b) (i)]. y-Yönüne uzanmış bulunan alıcı, verilen herhangi bir zamanda bu iki vektörün toplamını tespit eder. Bu vektörlerden bir tanesi saat yönünde, diğeri de saat yönünün ters yönünde birbirlerinden uzaklaşarak preses ederler. Net magnetizasyon (bu iki vektörün toplamı) bu iki vektör arasındaki açı arttıkça azalır ve 1/(2J) saniye sonra bu iki vektör arasındaki açı 180° olur, bu durumda net magnetizasyon ise birbirini götürerek sıfır olur [Şekil 6.8, (b) (ii)]. t= 1/J Saniye içerisinde vektörler -y ekseni üzerinde çakışırlar [Şekil 6.8, (b) (iv)]. Bu, CH sinyalinin negatif görünmesine neden olur. 90° Pulstan sonraki gecikme zamanı, piklerin çokluğu hakkında bilgi sağlar. Burada eğer bir proton bir karbonla eşleşmiş ise iki vektör, iki proton bir karbonla eşleşmiş ise üç vektör [Şekil 6.8, (c)] ve eğer üç proton bir karbonla eşleşmiş ise dört vektör olur [Şekil 6.8, (d)].

CH_2 durumunda ise protonlar üç değişik spin konumuna sahiptirler ($\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ veya $\beta\alpha$ ve $\beta\beta$). Bu da ^{13}C rezonansının 1:2:1 oranında üçlü bir pik vermesine neden olur. Eğer yine burada CH_2 grubunun kimyasal kaymasının referans RF transmitter frekansına karşılık geldiğini varsayarak basitleştirirsek, o zaman metilen protonlarına karşılık gelen bu üç magnetizasyon vektörlerinin 90° ' lik pulstan sonra y-ekseni boyunca uzanan üç değişik spin konumu olacaktır. Üçlünün ortasındaki çizgi, $\alpha\beta$ ve $\beta\alpha$ konumuna karşılık gelir ve referans çizgisi ile aynı açısal hıza sahiptir ve xy-düzleminde aynı açısal hız ile döndüğünü düşünürsek, bu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

merkezdeki çizgiler dönen referans çerçevesinde sabit görünürler αα ve ββ konumlarına karşılık gelen bu üçlünün içteki ve dıştaki çizgileri, merkezdeki sabit vektörlerden uzağa preses eden ve açısal hızları Wo+J ve Wo-J olan iki vektör olur. Bunlar 360° döndükten sonra merkez vektörü ile +y ekseninde tekrar karşılaşırlar [Şekil 6.8, (c) (iv); Şekil 6.9 (b)]. Eğer dedektör 1/J zamanında açılırsa, 1/J zamanından sonra 180° faz farkı ile çıkan CH pikinin tersine, CH_2 protonları tek pik olarak görünecektir [Şekil 6.8 (b) (iv) ile Şekil 6.8 (c) (iv)'yi karşılaştırın]. Benzer düşüncelerle 1/J zamanından sonra CH_3 karbonları ters faza sahip olduğu halde (yani - y ekseni boyunca uzanır) kuaterner karbon normal faza sahiptir (yani + y ekseni boyunca uzanır). Bundan dolayı bu metod CH_3 ve CH karbonlarını CH_2 ve kuaterner karbon atomlarından ayırt etmek için kuvvetli bir metottur. AX ve AX_2 sistemleri için A nükleusuna yankı modülasyonunun etkisi Şekil 6.10'da gösterilmiştir.

Yukardaki açıklamalarda CH_3, CH_2, CH veya kuaterner karbon atomlarının kimyasal kaymalarının +y ekseni boyunca uzanan referans frekansı ile aynı olduğunu varsayarak basitleştirme yaptık. Böylece magnetik vektörler farklılaşırken, net magnetizasyonunun genliğinin değişmesine karşın, pozisyonu + y ekseninde sabit kalır. Zaten net magnetizasyon + y ekseni boyunca uzanan magnetizasyonların toplamıdır.

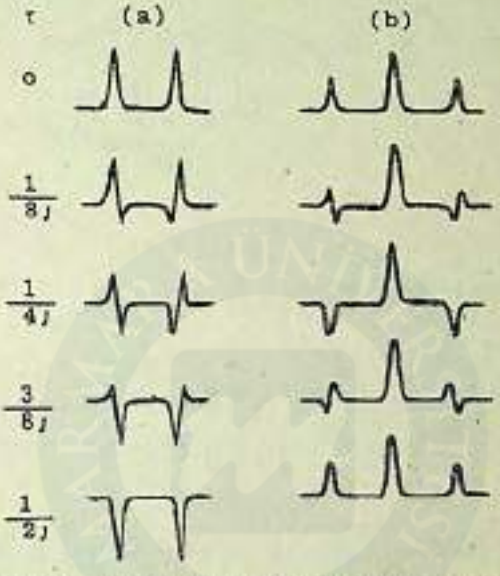


Şekil 6.9 (a) 90° pulstan sonra CH_2 grubunun magnetizasyon vektörü.
(b) t = 1/J' den sonra normal faz ile vektörlerin birleşmeleri

Magnetizasyonun magnetidu -y ekseni boyunca uzandığında minimuma erişir ve vektörler + y eksenine doğru hareket ettikçe tekrar art-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

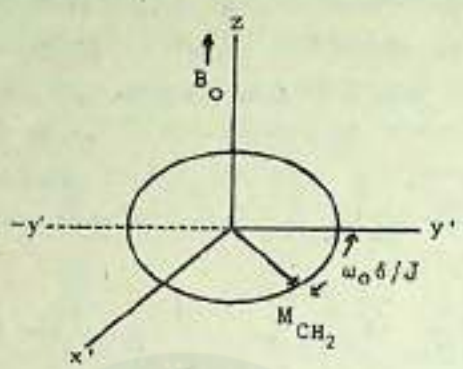
maya başlarlar. Gerçekte sinyaller CH_3, CH_2, CH ve kuaterner karbonların kimyasal kaymaları için değişiktir. Bunlar referans TMS'in sinyalinden daha düşük alanda çıkarlar. 90° Pulsun uygulanması



Şekil 6.10 Spin-yankı pula sırasından sonra, 90°x - τ - 180°y - τ - yankı homosüklecr spin sistemi için (a) AX ve (b) AX_2 A nükleusunun spektrumuna yankı modülasyonunun etkisi

vektörlerin y ekseni boyunca uzanmalarına neden olur. Fakat onların ortalama pozisyonları y ekseni boyunca sabit kalmaz. Aksine Wo δ/J faz kayması ile saat yönünde hareket ederek, faz hatasına neden olur. Nükleusların kimyasal kaymaları arttıkça faz hatası da artar (Şekil 6.11). Bu düzeltilmesi gereken ciddi hatalara neden olur. y Ekseni doğrultusunda uygulanacak 180°'lik pulsun tekrar fokuslandırma etkisinden daha önce bahsedilmiştir, fakat burada tekrar edilecektir. İki tane δ_1 ve δ_2 vektörü düşünelim ve bunlar τ zaman periyodunda birbirlerinden belirli uzaklıkta olsunlar. 180°'lik bir pulsun uygulanması hızlı giden vektörün yavaş giden vektör arkasından gitmesine neden olacak ve yavaş giden vektörü yakalaması için diğer bir τ zamanına ihtiyacı olacaktır. Böylece 2τ zamanından sonra (90°lik pulstan sonraki zaman) vektörler y ekseni üzerinde fokus olarak spin-yankı formasyonunu vereceklerdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.11 $\tau = 1/J$ zamanında faz hatası

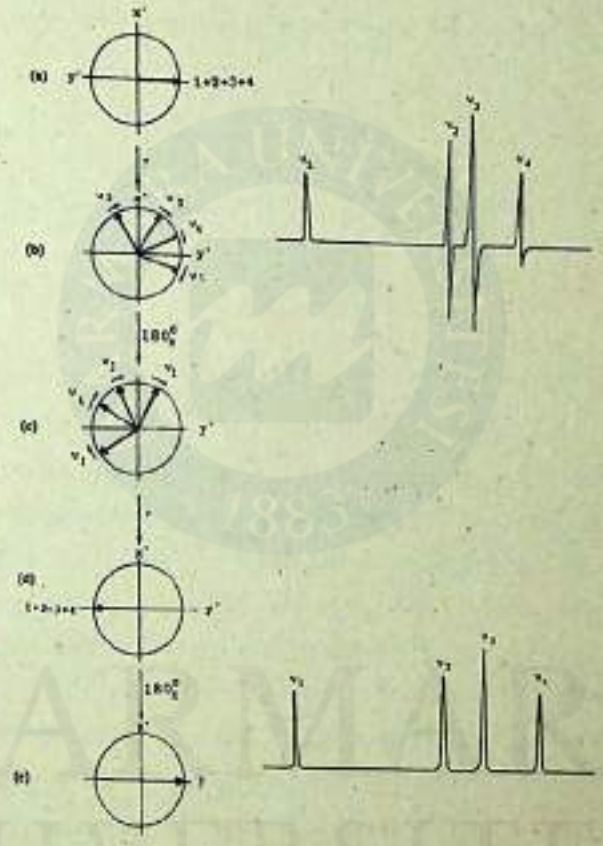
Böyle 180°'lik puls, değişik perdelenen nükleuslardan ve değişik hızla presesyonlardan kaynaklanan değişik magetizasyon vektörlerini fokus edecektir.

Spin-yankı deneyinin değişik Larmor frekanslardan ve kimyasal kaymalardan gelen etkileri nasıl yok ettiğini görmek için klorobenzen örneğini inceleyelim. Klorobenzenin altı değişik aromatik karbon atomu, dört değişik çevrede bulunduğundan, dört değişik sinyal beklenir. Eğer 90°' lik uyarma pulsundan sonra, veri toplamadan önce belirli bir zaman gecikmesi, τ, uygulanırsa, karbon atomlarının dört farklı Larmor frekansı olacaktır. Magnetik vektörler değişik derecelerde preses edeceklerinden NMR sinyalleri değişik fazlarda olacaktır [Şekil 6.12 (b)]. Halbuki $180^{\circ}_{x'}$ pulsu vektör sistemini x'-ekseni karşısına çevirir [Şekil 6.12 (c)] ve τ zamanından sonra spin-yankı oluşur [Şekil 6.12(d)]. Artık faz farkı yoktur ve alandan gelen homojensizlik etkisi dengelenmiş olur. Son olarak $180^{\circ}_{x'}$ ek pulsu uygulanır ve doğru fazda soğurma spekrumu kayıt edilir (Şekil 6.12 (e)].

Şekil 6.13 sinyal şiddetindeki değişiklikleri CH_3, CH_2, CH ve C için zamana göre göstermektedir. Eğer J_{CH} sp^3 hibridizasyonuna sahip karbon için 125 Hz olduğu varsayılırsa, o zaman 1/J yani 1/125 = 0,008 saniye = 8ms olur.

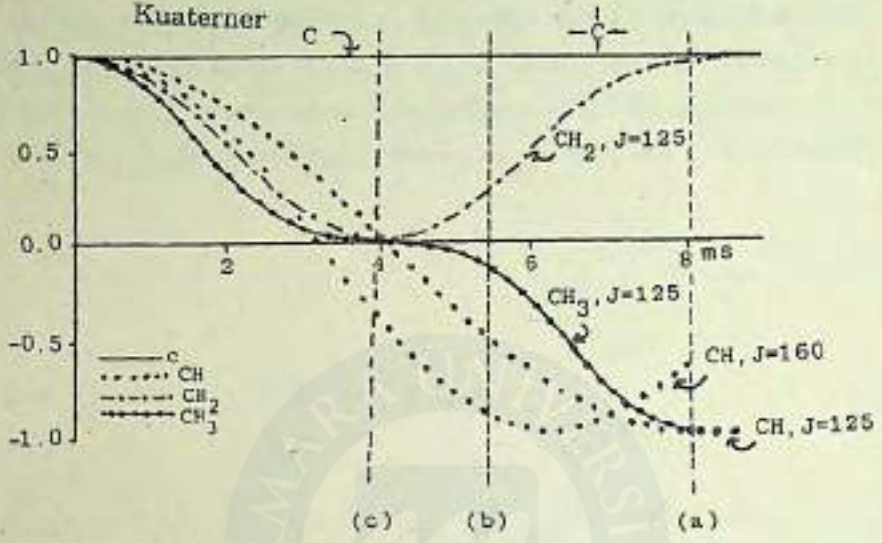
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Eğer τ değerini 8 ms'ye ayarlayıp yukardaki ölçümleri yaparsak CH_2 ve kuaterner karbon pozitif (taban çizgisinin üstünde), CH_3 ve CH karbon atomları negatif (taban çizgisinin altında) sinyaller verir. O zaman Şekil 6.13' deki dik çizgi (a) üzerindeki sinyalleri inceliyoruz demektir.



Şekil 6.12 Spin-yankı deneyi. (a) 90°x Pulsundan sonra vektörlerin pozisyonları. (b) 90° Pulstan sonra τ zamanından sonraki durum. Bunlara karşılık gelen spektrum. (c) 180°_{x} Pulsunun uygulanması vektörleri x'-ekseni karşısındaki ayna görüntüleri pozisyonuna getirir. (d) Sonraki τ zaman peryodunda spin-yankı -y ekseninde oluşur. (e) 180°_{x} Pulsunun uygulanması faz farklılıklarını düzeltir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



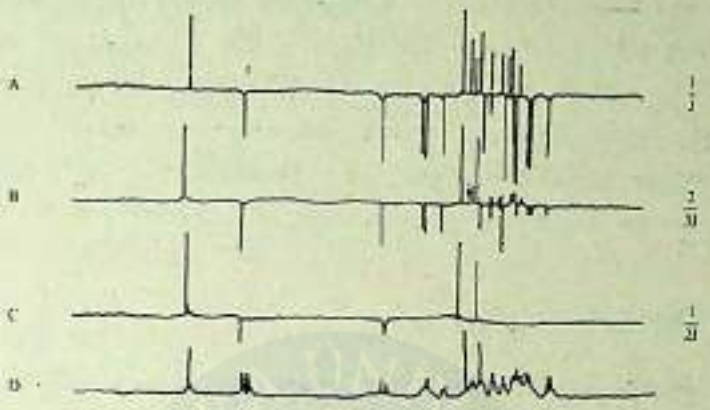
Şekil 6.13 APT deneyinde sinyal şiddetinin τ zamanına bağımlılığı.

Eğer τ 1/(2J)'ye ayarlanırsa (yani 4 ms J= 125 Hz), Şekil 6.13'den açıkca görüleceği gibi sadece kuaterner karbon atomunun sinyali pozitif ve eğer görünürlerse, CH_3, CH_2 ve CH karbonlarının sinyalleri de çok zayıf olacaktır [gözlenen nokta (c) dik çizgisi]. τ Değerinin 2/(3J) ye ayarlanması (5,3 ms J = 125 Hz) CH gruplarının negatif şiddetlerinin üçte biri kadar, CH_3 gruplarının gözlenmesine neden olacaktır. Çünkü gözlediğimiz yer (b) dik çizgisi üzerindedir (Şekil 6.13). Burada CH grupları, CH_3 gruplarından daha fazla negatif şiddete sahip olacaklardır. C, CH, CH_2 ve CH_3 gruplarının gelişme zamanına bağımlılığı Şekil 6.8'de verilmiştir. Vektörlerin pozisyonları 180°_{X} pulsundan sonraki durumdadır. Sadece bu vektörlerin y bileşenlerinin toplamı dedektör tarafından hissedilir. τ ' nun değişik değerlerinin etkisi kolesterolun APT spektrumunu alırken gösterilmiştir (Şekil 6.14). Böylece APT spektrumunun, rezonans ötesi spektrumundan çok daha güçlü ve kullanışlı olduğu gözlenmektedir. Çünkü rezonans ötesi spektrumda birbirine çok yakın çoklu pikleri doğru bir şekilde ayırt etmek çok zordur.

180° ^{13}C pulsundan sonra τ zaman periyodunda magnetizasyon vektörlerinin dönme açıları α, aşağıdaki Denklem 6.1 ile verilmiştir.

$$\alpha = (\Omega - W_o)\,\tau \text{ radyan} \qquad \textbf{Denklem 6.1}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.14 (A) - (C) τ 1/J 2/(3J) ve 1/(2J) ile kolesterolun APT spektrumu. (D) Kolesterolun rezonans ötesi ayrıştırılmış spekrumu

Burada Ω, çiftlinin ortalama rezonans frekansı ve Wo rotasyonun gözlenen frekansıdır. Son τ peryodundan sonra dikkat edilirse ki magnetizasyon y ekseni boyunca uzanmış ama, magnetidu azalmıştır. Bütün rezonanslar 0° veya 180° faz farkı ile görünürler. 2 τ zamanında magnetizasyonunun çokluğu aşağıdaki denklemler ile gösterilebilir:

Kuaterner karbonları için (C) $M_{2\tau} = M_0\, e^{-2\tau/T_2}$

Metin karbonları için (CH) $M_{2\tau} = M_0\, e^{-2\tau/T_2} \cos \pi\tau J$

Metilen karbonları için (CH_2), $M_{2\tau} = 1/2\, M_0\, e^{-2\tau/T_2} (1+ \cos 2\, \pi\tau J)$

Metil karbonları için (CH_3), $M_{2\tau} = 3/4\, M_0\, e^{-2\tau/T_2} (\cos \pi\tau J + 1/3 \cos 3\, \pi\tau J)$

Üstel faktör - $(2\,\tau / T_2)$ 2 τ peryodundaki zamanda transvers relaksasyonunu temsil eder.

Burada tanımlanan J-modüle edilmiş spin-yankı metodu, eğer ^{13}C sinyalleri birbirine yakınsa ve çoklukları rezonans - ötesi metodla belirlenemiyorsa çok önemli avantajlara sahiptir. Metot NMR spekroskopisi içerisinde önemli bir yer tutar, bu tekniğin dezavantajı ise ayrıştırıcı kapalı olduğu zaman gecikme zamanı τ ' nun CH eşleşme sabitine uy-

masının gerekmesidir. Eşleşme sabitlerinin sık sık önemli değişiklikler göstermesi (alkil grupları ≈ 125 Hz, τ = 1/J= 8 ms, alken, aromatik maddeler ≈ 175 Hz, τ = 1/J = 5,7 ms vb.) bu metoda zorluklar getirir. Eğer CH_n çokluklarının eşleşme sabitleri birbirine yakın ise bu metot çok iyi çalışır. Bazen bu da yanlış sinyallerin görünmesine neden olsa da, gecikme zamanı τ' nun uygun seçimi ile düzeltilebilir.

6.1.3 Çapraz - Polarlaşma

NMR Spektroskopisinde karşılaşılan önemli bir problem de düşük oranda bulunan nükleusların duyarlılığının artırılmasıdır. Magnetik alana yerleştirilmiş preses eden bir nükleusun alt ve üst enerji seviyeleri arasındaki fark $\Delta E'$ nin NMR deneyine duyarlılığı, onun giromagnetik oranına bağlıdır.

$$\Delta E = \frac{\gamma h Bo}{2\pi} \qquad \text{Denklem 6.2}$$

Uyarılmış (a) ve temel durum (g) nükleuslarının sayıları N_a ve N_g Boltzmann dağılımı ile tespit edilir.

$\gamma\,^{1}H \cong 4\,\gamma\,^{13}C$

Bununla beraber bu enerji seviyeleri arasındaki dağılım farkı artırılırsa, gözlenen nükleus sinyalinin şiddetinde de önemli artışlar gözlenir. Bu olay, giromagnetik oranı ve dolayısı ile NMR deneyine karşı algılaması fazla olan protonun eşleştiği nükleuslar ile popülasyon transferi denilen bir deneyle gerçekleştirilir. Pratikte transfer CH sisteminde ^{1}H nükleusuna seçici 180°'lik bir pulsun uygulanması ile gerçekleştirilir. Bu puls protonun enerji seviyelerini ters çevirmekle kalmaz, aynı zamanda ^{13}C nükleusunun düşük ve yüksek enerji seviyeleri arasındaki popülasyon farkının da artmasına neden olur. Çapraz-polarlaşma olayı, 90° pulsun uygulanmasından sonra, protonun popülasyon durumu tekrar yönlenirken, magnetizasyonlarını ^{13}C nükleusuna aktarma gerçeğine dayanır. Çapraz polarlaşma, eğer gözlenen nükleusun (^{1}H) gi-

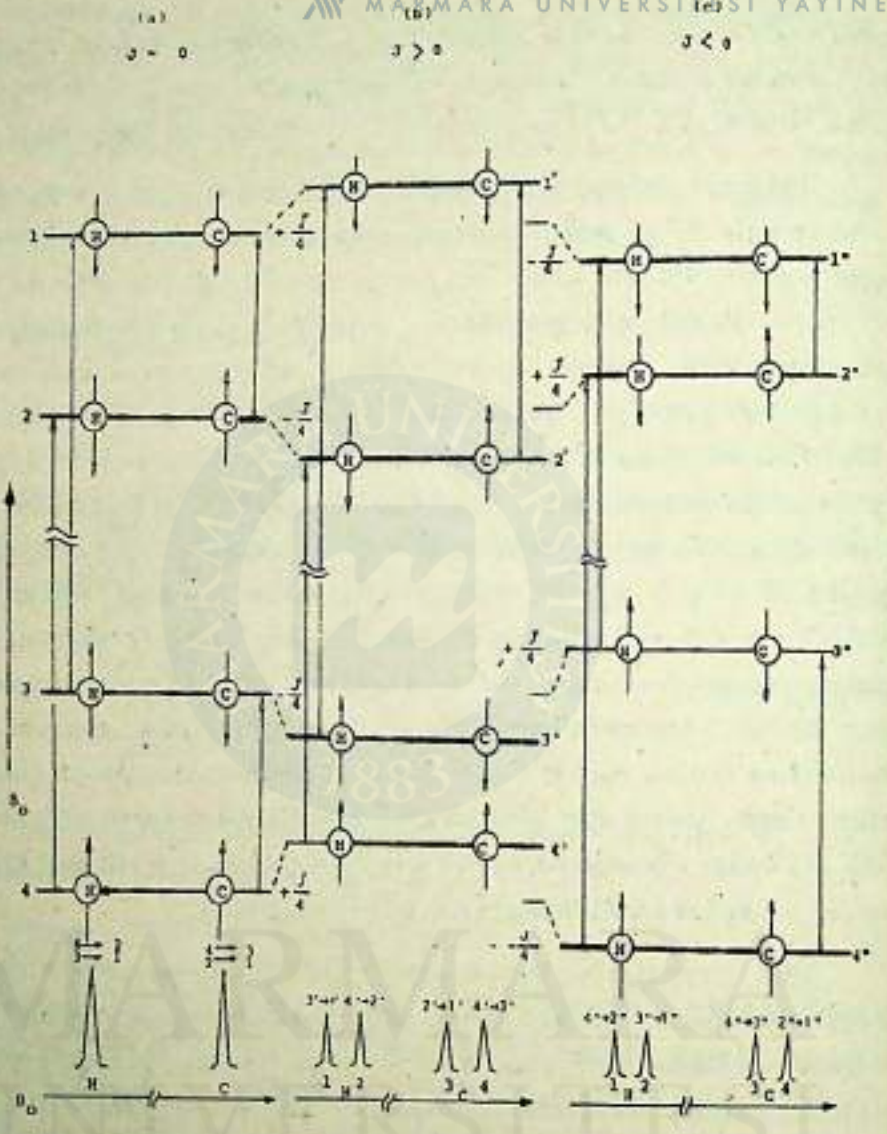
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

romagnetik oranı yüksekse, çok etkilidir. CH grubunda karbon atomuna bağlı olan bir protonu düşünelim; ^{13}C'ün doğal bolluğu % 1 olduğundan protonların % 99'u ^{12}C'ye ve sadece %1'i ^{13}C nükleusuna bağlı olacaktır.

Bizi ençok ilgilendiren ikinci durumdur. Proton ve karbon atomları birbirleri ile eşleşeceğinden her iki spektrumda da çiftli bir pik gözlenecektir. CH spin sisteminin enerji seviye diyagramı Şekil 6.15'de verilmiştir. Proton ve karbon atomları uygulanan alana (Bo) paralel olarak yönlenebilirler. Genel olarak en düşük enerji yönlenmesine αα denir. İki tane ters yönde yönlenme mümkündür. Bunlardan biri uygulanan alan Bo'a karbonun antiparalel, protonun paralel (αβ) ve diğeride bunun tersi olan (βα) durumudur. Dördüncü ve en yüksek enerji durumu ise her iki nükleusun da uygulanan alana karşı yönlenmiş olan ββ durumudur. Şekil 6.15' de a, b ve c dik kolonları eşleşmemiş (sütun a), eşleşmiş J pozitif (sütun b) ve eşleşmiş J negatif (sütun c) enerji seviyelerini göstermektedir. Proton geçişleri 1 ve 3, 2 ve 4' üncü seviyeleri arasında olur. Eğer J=O durumda her iki geçişin de enerji seviyeleri aynı ise, her iki nükleus için bir çizgi gözlenir. Bununla beraber J'nin pozitif olduğu eşleşmelerde paralel spin konumlarına karşılık gelen enerji seviyesi 1 ve 4) J/4 kadar yükselirken, seviye 2 ve 3'e karşılık gelen çift spin konumu ise J/4 kadar alçaltılmıştır (sütun b, Şekil 6.15).

Eğer J negatif ise bunun karşıtı olan bir durum ortaya çıkar. Eşleşme sabitlerinin göreceli işareti spektrumun görünüşünden belirlenmeyebilir, çünkü J'nin işaretine bakılmaksızın magnetidunun aynı olması buna neden olur. Her iki durumda da (yani J > O veya J < O sırası ile sütun b ve c de gösterilmiştir) $\frac{1}{2}$ J ile eşleşmemiş durumdan farklı olarak (iki $\frac{1}{4}$ J farkının toplamı) ^1H için iki geçiş vardır ki böylece enerji seviyeleri arasındaki toplam fark J'ye eşit olur. Aynı durum ^{13}C nükleusu için de geçerlidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

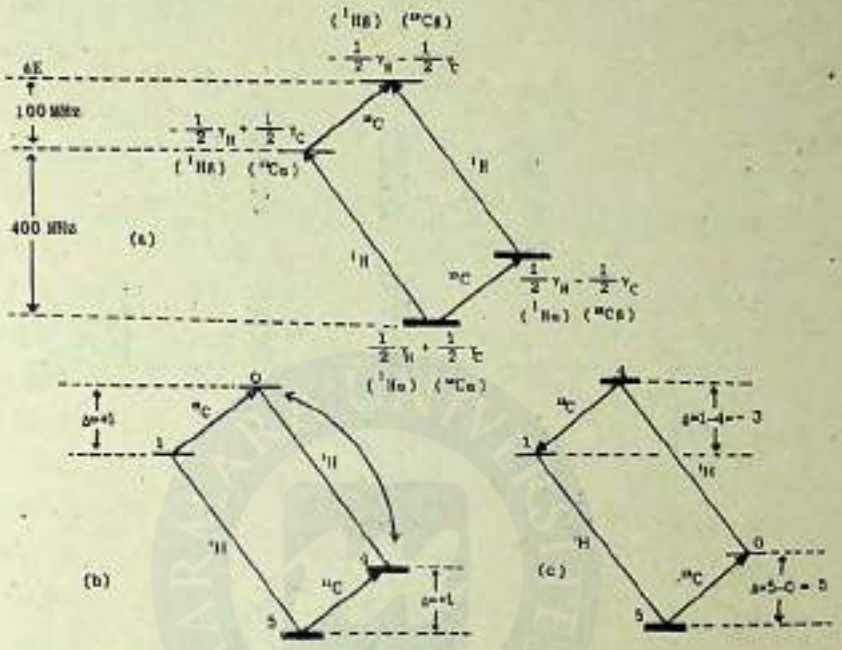


Şekil 6.15 CH spin sisteminin enerji seviye diyagramı, (a) eşleşmesiz (b) pozitif eşleşme sabiti seviye 1' ve 4' ün yükselmesine, 2' ve 3' nün alçalmasına neden olur. (c) Negatif eşleşme sabiti 2" ve 3" seviyelerinin yükselmesine ve 1" ve 4" nün alçalmasına neden olur.

6.1.3.1 INEPT Spektrumları

Şimdi Şekil 6.15'deki b sütunundaki enerji diyagramını düşünelim, fakat bu sefer şekli değişik bir durumda çizelim (Şekil 6.16).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



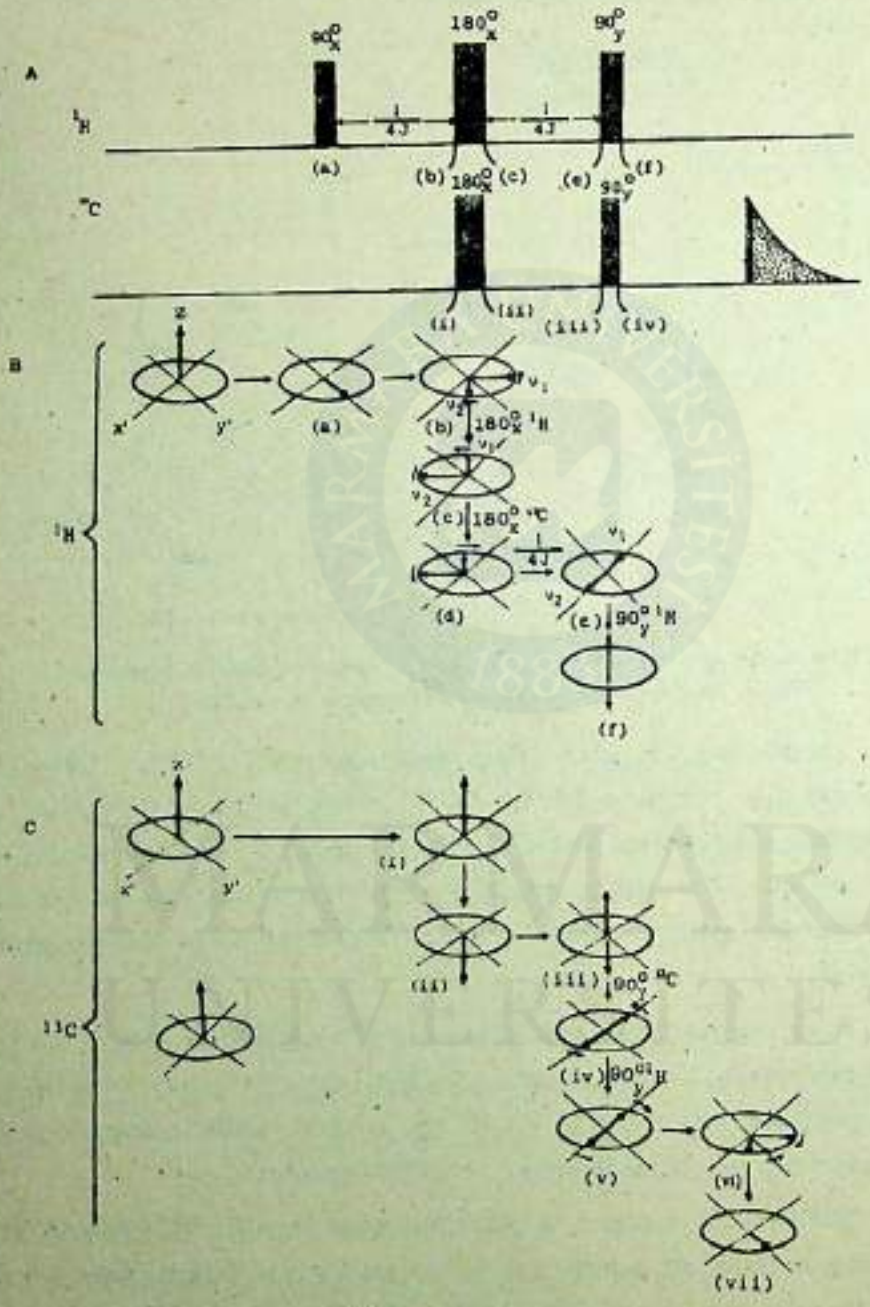
Şekil 6.16 (a) AX sistemi için tek kuantum geçişi, enerji seviyeleri ve popülasyonları. (b) - (c) tek kuvvetlendirmeye popülasyon transferinin etkisi.

En düşük enerji seviyesinin popülasyonu ($\alpha\alpha$) $1/2\gamma_H + 1/2\,\gamma_C$ ile verilirken diğer konumlar $1/2\,\gamma_H - 1/2\,\gamma_C$, $-1/2\,\gamma_H + 1/2\gamma_C$ ve $-1/2\gamma_H - 1/2\,\gamma_C$ ile verilmiş olup bunlara karşılık gelen konumlar ise sırası ile $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, ve $\beta\beta$ olmaktadır. En uzun protonun T_1 değerinin beş katı kadar hazırlık periyodundan sonra proton konumları Boltzmann denge dağılımlarına ulaşırlar.

Eğer sadeleştirmek için bütün enerji seviyelerine $1/2\gamma_H + 1/2\,\gamma_C$ ortak faktörünü eklersek, o zaman bu dört enerji seviyeleri sırası ile γ_H, γ_C, γ_H ve 0 olur. $\gamma_H = 4$ ve $\gamma_C = 1$ olduğunu varsayarsak o zaman enerji seviyeleri $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ ve $\beta\beta$ sırası ile 5, 4, 1 ve 0 olur.

INEPT puls sırasının uygulanmasından önce iki ^{13}C geçişleri için popülasyon farkı, alt populasyon ve üst popülasyon farkına yani 1-0 ve 5-4= 1'e eşit olacaktır. [Şekil 6.16 (b)]. INEPT puls sırası alt seviye ile üst seviye popülasyonlarının yer değiştirmelerine neden olacağından, popülasyon farkı (alt seviye - üst seviye) + 1 - 4 ve + 5 - 0 = - 3 ve +5 [(Şekil 6.16 (C)] olacaktır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.17 (A) INEPT puls sıram. (B) ^1H- magnetizasyonuna etkisi (C) ^{13}C - magnetizasyonuna olan etkisi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Böylece spektrum γ_H/γ_C (= ~ 4) kadar bir kuvvetlenme gösterecektir.

INEPT olaylar zincirini anlamak için, geleneksel dönen referans çerçevesinde, magnetizasyon vektörünün ne olacağının düşünülmesi gerekmektedir. ^1H ve ^{13}C nükleuslarına uygulanan pulsların sırası ve bunların ^1H ve ^{13}C vektörlerine olan etkileri Şekil 6.17de verilmiştir. 90°_x ^1H pulsunun uygulanması ^1H - magnetizasyonunu y ekseni boyunca eğer [Şekil 6.17 B (a)]. Bunu takip eden $\tau = 1/(4J)'$ lik gecikme aralığında ^{13}C ile eşleşme nedeniyle vektörler v_1 ve v_2 gibi iki bileşene ayrılırlar [Şekil 6.17 (B) (b)]. 180°_x ^1H pulsu vektörlerin x'ekseni karşısına çevrilmesine neden olur [Şekil 6.17 B (c)]. Aynı anda 180°_x ^{13}C pulsu spin etiketlerini değiştirdiğinden artık bunlar birbirinden uzaklaşmaya başlarlar [Şekil 6.17 B (d)]. Bunu takip eden $\tau = 1/(4J)'$ lik gecikmeden sonra, bunlar x' ekseni boyunca yönlenirler [Şekil 6.17 B, (e)]. $90^\circ y$ ^1H pulsu uygulanırsa vektörlerden birini +z ekseni boyunca denge pozisyonuna, diğerini ise - z yönüne yönlendirir. İşte bu 90°_y ^1H pulsu, bir proton çizgisinin magnetizasyonunun çevrilmesine neden olarak seçici popülasyon çevrilmesi yaratır. Bu, Şekil 6.16 (c)' de gösterilen popülasyon değişimine eşittir.

90°_x ^{13}C pulsundan sonra polarizasyon spin sistemi tespit edilir. Üst ve alt enerji seviyeleri arasındaki popülasyon farkından NMR spektrumunda γ_H/γ_C faktörü kadar sinyal güçlenmesi gözlenir [Şekil 6.17 C]. İntensiteleri + 5 ve - 3'e karşılık gelen ^{13}C' un iki çizgisi değişik fazlardadır ve bundan dolayı birbirlerini yok ederler [Şekil 6.16 (c)]. Bundan dolayı bunları düzgün faza getirmek için ek bir gecikme uygulanır. Bu gecikme zamanı CH_3, CH_2 ve CH grupları için APT deneyinde olduğu gibi değişiktir. Bu iki çizgi aynı fazda olduklarında, protonla eşleşmiş olan her bir karbonun şiddeti dört kat artmaktadır. Normal proton-ayrıştırılmış ^{13}C spektrumunda NOE etkisinden dolayı güçlenme 1+1/2 (γ_H/γ_C) ki bu da yaklaşık 3'e eşittir. Bu metod özellikle düşük giromagnetik oranına sahip olan nükleuslar için faydalıdır. Örneğin azot için NOE değeri - 4 olduğu halde INEPT güçlenmesinde +10 olur. Bunun

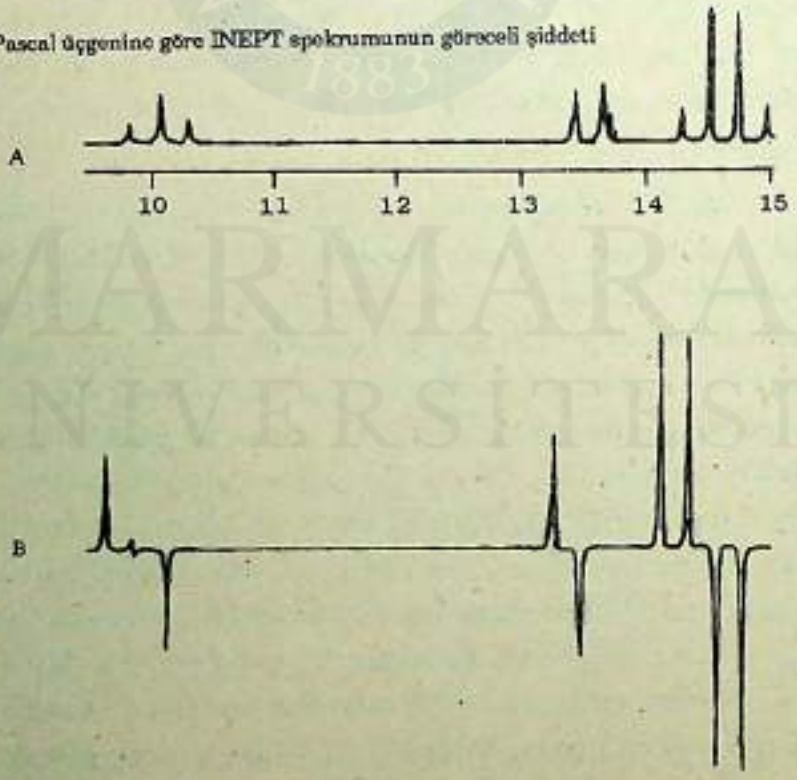
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ötesinde, karbon durumunda bile, spin-örgü relaksasyon zamanı ^{13}C'a göre ^{1}H'da daha da çok kısadır, bundan dolayı puls sırasının uygulanmasından sonraki bekleme zamanı çok kısa olduğundan, spektrum daha kısa zamanda kaydedilir.

INEPT spektrumunda karşılaşılan çoklu piklerin şiddetleri binom açılımındaki gibi, ikili için 1:2:1, dörtlü için 1:2:2:1 şeklinde değildir. Burada Pascal üçgeni (Şekil 6.18) şeklindedir ve çokluların dışdaki pikler içtekinden daha da yoğundur. Şekil 6.19 izobutil alkolün NOE ve INEPT spekrumlarını göstermektedir.



Şekil 6.18 Pascal üçgenine göre INEPT spekrumunun göreceli şiddeti

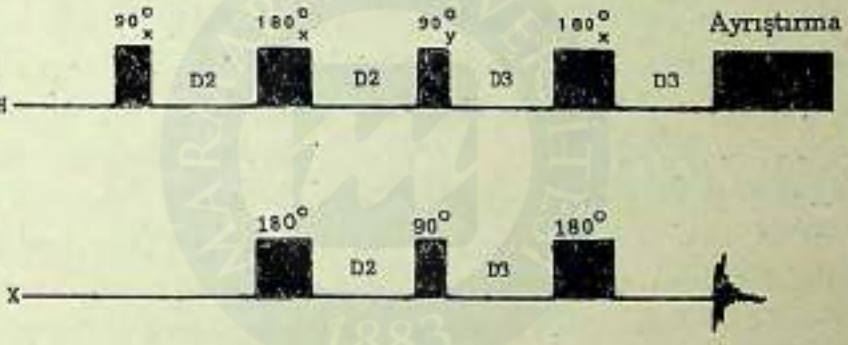


Şekil 6.19 NOE güçlendirilmiş spekrum (A) ve izobütil alkolün INEPT spektrumu (B).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Pascal üçgeni ile tahmin edilmiş CH, CH_2 ve CH_3 gruplarının şiddetleri çarpıcı olarak açıktır.

INEPT spektrumlarını ayrıştırmak ve bütün piklerin pozitif olarak gözükmesini temin etmek için, diğer bir gecikme zamanı D_3 INEPT sırasına konulur ve 180° puls bu gecikme zamanının tam merkezinde, hem protonlara hem de karbonlara uygulanır (Şekil 6.20). D_2'nin değeri 1/(4J) olarak sabit tutulurken, D_3'ün değeri gözlenen çokluya bağlı olarak değiştirilir. Böylece çiftliyi gözlemek için D_3 1/(4J)'ye, üçlü için



Şekil 6.20 Değiştirilmiş INEPT puls sırası

1/(8J)'ye ve dörtlüyü izlemek içinde orta değerlere ayarlamak gerekir. D_3 değerinin 1/(6J)'ye ayarlanması ise, bütün sinyallerin çokluğuna bakılmaksızın gözlenmesine neden olur. D_3, 3/(8J) olursa üçlü sinyal, dörtlü ve ikiliye göre ters fazda gözükür. INEPT metodu, APT ve rezonans ötesi metodlarına göre daha da güçlüdür. Şekil 6.21'de gösterilen spektrumu INEPT'in yapısal analizde kullanılabilirliğini göstermektedir. Şekil 6.21 D mentholün proton ayrıştırılmış ^{13}C spektrumunu Şekil 6.21 C ise mentholün rezonans ötesi ^{13}C spektrumunu göstermektedir. Burada ayrıştırma frekansı o şekilde ayarlanmıştır ki çokluların çakışması önlenmiştir. Şekil 6.21 A INEPT spektrumunu vermektedir. Burada ikili ve dörtlü karbonların sinyali normal fazda (pozitif), üçlü (CH_2 grubu) ise ters fazda (negatif) olarak gözükmektedir. Şekil 6.21 B'de gecikme D_3 (Şekil 6.2 D'ye bakın) CH sinyalinin görülebilmesi için 1/(4J) değerine ayarlanmıştır.

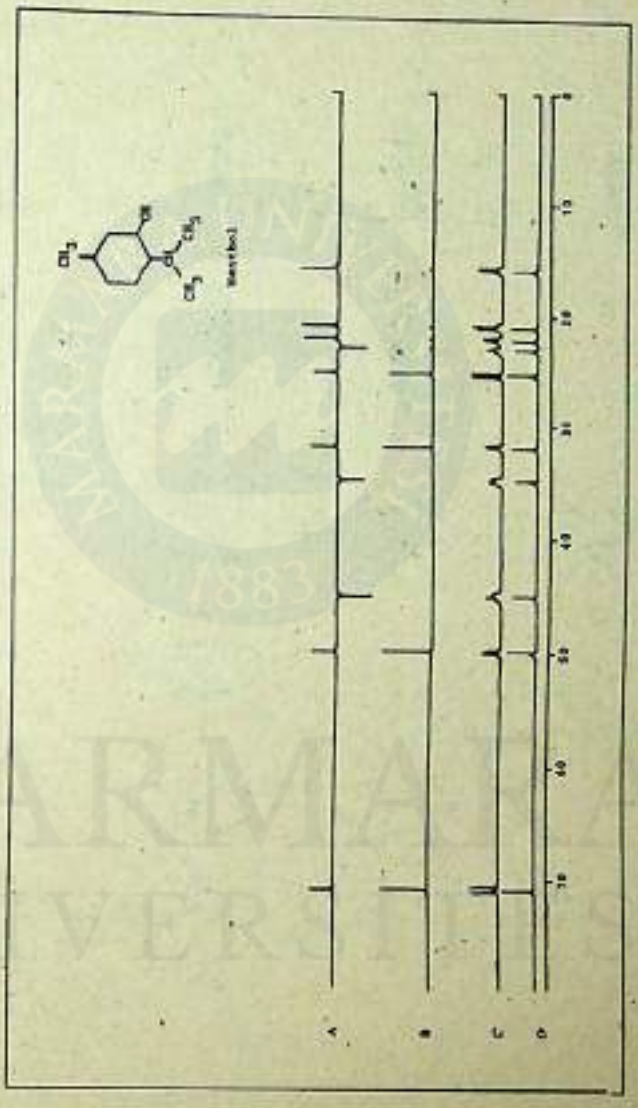
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6.1.3.2 DEPT Spektrumu

Son yıllarda geliştirilen ve duyarlılığı artıran diğer bir puls sırası da DEPT' tir. Bu metot da çapraz polarlaşma prensibine dayanır. DEPT puls sırasını yine izole edilmiş CH sistemi üzerine düşünelim. ^{1}H ve ^{13}C nükleuslarına uygulanan puls sırası bunlara karşılık gelen magnetizasyon vektörleri Şekil 6-22' de verilmiştir. Denge gecikmesi T_1'den sonra, ki bu da protonların Boltzmann dağılım eşitliğine ulaşmasını sağlar, 90°_{x} pulsu ^{1}H-nükleusuna uygulanınca ("a" diye ^{1}H puls sırasında Şekil 6.22'de gösterilmiştir. Burada puls sırasında a-f harfleri ile gösterilen puls sıraları bunlara karşılık gelen ^{1}H ve ^{13}C' ün magnetizasyon vektörlerinde a' - f' harflerine karşılık gelir) protonun magnetizasyon vektörü y' ekseni boyunca uzanır [Şekil 6.22 (a')] Daha önce tanımlanan INEPT sırasının tersine ^{13}C nükleusunun eşleşmesi ile değiştirilmiş ^{1}H nükleusunun transvers magnetizasyonu sırasında $\tau = 1/(2J)$ zaman peryodunun sonunda ^{1}H nükleusunun çiftli vektörleri arasındaki faz farkı 180° ' dir ve bunlar x' ekseni boyunca uzanırlar [Şekil 6.22 (b')]. 180°_{x} pulsu protonlara uygulanarak homojensizlik önlenmiş olur. Aynı anda 90°_{x} pulsu da ^{13}C nükleusuna uygulanarak y' ekseni boyunca nükleusların trasvers magnetizasyonu yaratılır [Şekil 6.22 (c')].

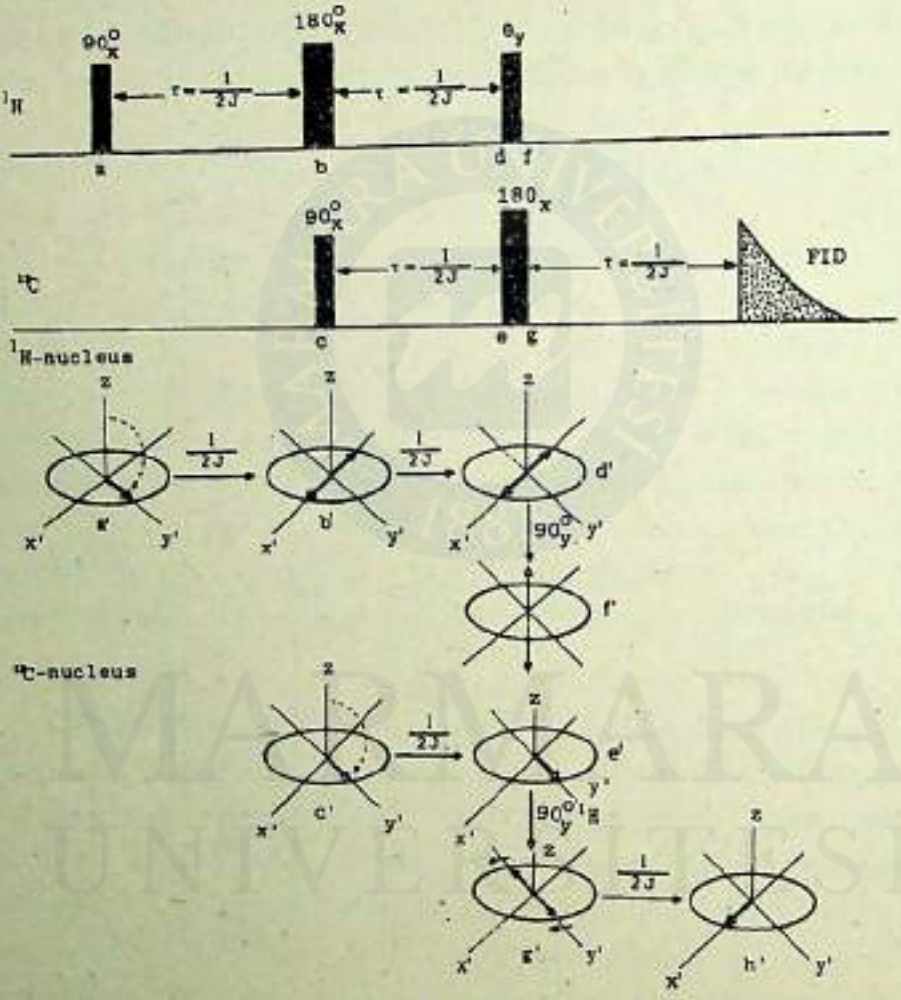
z ekseni boyunca ^{1}H ve ^{13}C nükleuslarının magnetizasyonu olmadığından, ikisi de ayrışmıştır. Bundan sonraki $t = 1/(2J)$ gecikme zamanında, dönen çerçeve içerisinde her iki nükleusun verktörleri statik kalır [Şekil 6.22 (d'), (e') ye bakınız]. Bir proton pulsu (kayıt edilmesi arzu edilen spekrum ve bağlı olan protonların sayısına bağlı olarak ayarlanan uzunluk) ^{1}H magnetizasyonunu polarize etmek için uygulanır. Popülasyon transferi bu aşamada olur, çünkü proton pulsunun neden olduğu protonların polarlaşması, ^{13}C - ^{1}H eşleşmesinden dolayı ^{13}C nükleuslarını da etkiler. Bundan dolayı ^{13}C magnetizasyon vektörlerinde artma meydana gelir. Şekil 6.22'de ^{1}H magnetizasyonunun z ekseni boyunca uzanmasını sağlayan bu pulsun süresi 90° olacak

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.21 (A) Mentholun INEPT Spektrumu. Çiftli ve dörtlüler düz fazda, üçlüler ters fazdadır. (B) D_3 değeri değiştirilmiş INEPT sırasında (Şekil 6.20) sadece (CH) sinyalinin gözükmesi için 1/(4J)'ye ayarlanmıştır. (C) Mentholun rezonans ötesi spektrumu (D) Mentholun geniş bant ayrıştırılmış spekturumu.

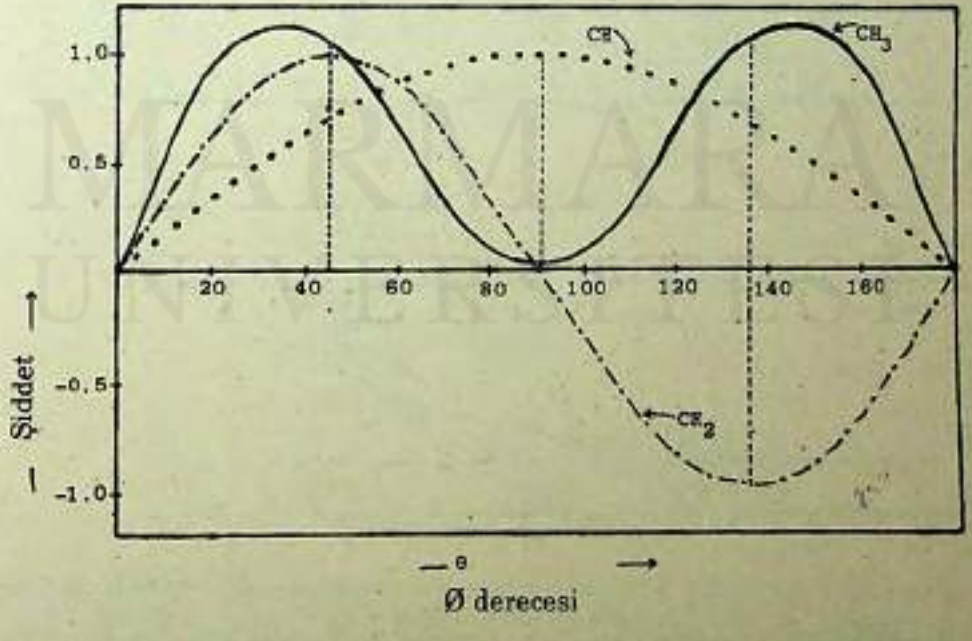
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6.22 ÜST: DEPT puls sırası ALT: ^{1}H ve ^{13}C nükleuslarının vektör diyagramı. Her pulsun etkisini kolayca görebilmek için bunlara karşılık gelen ^{1}H ve ^{13}C vektörleri bunların altında verilmiştir. ^{13}C Magnetizasyonu çiftli veya ^{1}H-ayrıştırması uygulandığında tekli olarak gözlenebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

şekilde sabit tutulmuştur [Şekil 6.22 (f')]. Aynı zamanda bu proton pulsu ^{13}C nükleusunun polarlaşmasına da neden olur [Şekil 6.22 (g')]. Bu durumda ^{1}H nükleusunda z-magnetizasyonu var olduğundan, ^{13}C nükleusu ile spin-spin eşleşmesi mümkün olacaktır ve bu da ^{13}C magnetizasyon vektörlerinin son 1/(2J) periyodu sırasında tekrar fokus olmasına neden olacaktır [Şekil 6.22 (h')]. ^{13}C magnetizasyonu $t = 3\tau$'da bir çiftli olarak veya ^{1}H ayrıştırılması aynı anda uygulanmışsa tekli olarak gözlenir. Şekil 6.23'te, CH_3, CH_2 ve CH karbonları için, değişken Ø gecikme zamanının bir fonksiyonu olarak sinyal güçlenmesi verilmiştir. Øy= 90° puls ile yapılan bir dency sadece CH karbon atomlarına ait pikleri verir. Diğer taraftan 135° Øy pulsu ile CH_3 ve CH karbonları spektrumda pozitif genlik ve CH_2 karbon atomları negatif genlik verirler. Eğer Øy'nin değeri 45°'de sabit tutulursa, o zaman CH_3, CH_2 ve CH karbonlarının hepsi pozitif genlik verirler. Øy= 135° ile alınmış bir spektrumu Øy = 90° ile alınmış olan ile karşılaştırırsak CH_3, CH_2 ve CH karbonlarını kolayca ve hatasız fark edebiliriz. Daha önce belirtildiği gibi geniş-band proton ayrıştırmalı veya eşleştirmeli olarak kaydedilebilir.

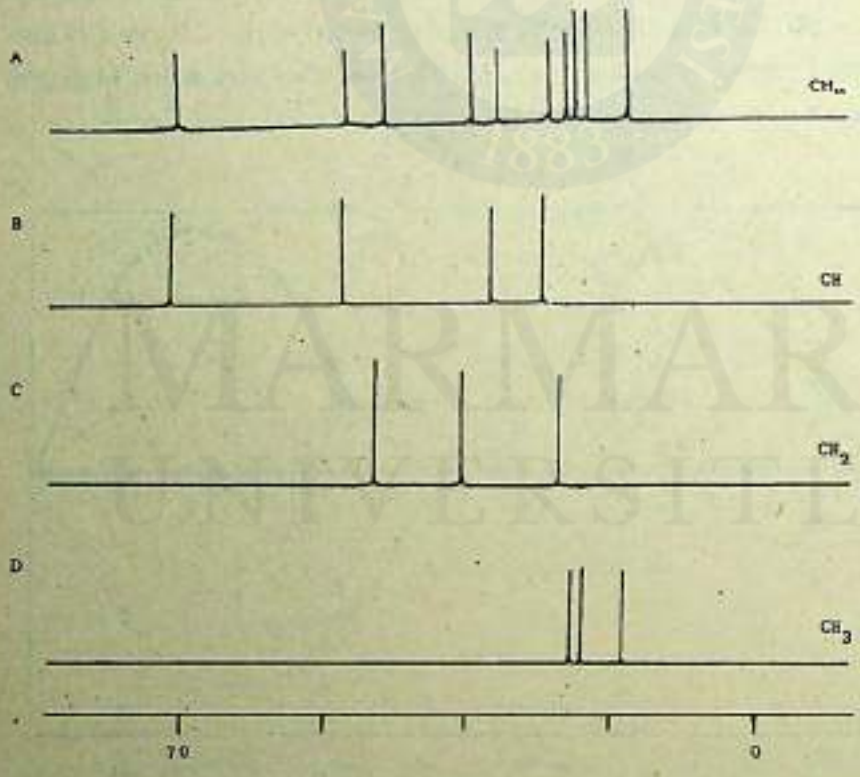


Şekil 6.23 Puls açısı finin bir fonksiyonu olarak ^{13}C çiftli, üçlü ve dörtlülerinin sinyal güçlenmesi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

INEPT sektrumunun aksine, DEPT spekrumu çokluların normal spektrumda aynı görünüşte olmalarını sağlar. Bunun ötesinde INEPT spektrumunun alınmasında pulslar arasındaki gecikmeleri ayarlamak için J değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu değerdeki değişimler değişik güçlenmelere neden olur.

Diğer taraftan DEPT spektrumu Ø pulsunun uzunluğunun değişimine bağlıdır ve pulslar arasındaki 1/2 J gecikme zamanının tam bilinmesine gerek yoktur, ±%20' lik bir fark yine de iyi netice verir, zira, DEPT bundan bağımsızdır. Çeşitli bilgisayar programları ile CH_3, CH_2 ve CH sinyalerini tek tek de görebilmek mümkündür. Bu şekil 6.24'te verilmiştir. DEPT'in otomatik olanına ADEPT denir.



ŞEKİL 6.24 Mentholun ADEPT ^{13}C Spektrumu: (A) Bütün protonlanmış karbonlar, (B) metin karbonları; (C) metilen karbonları ve metil karbonları.

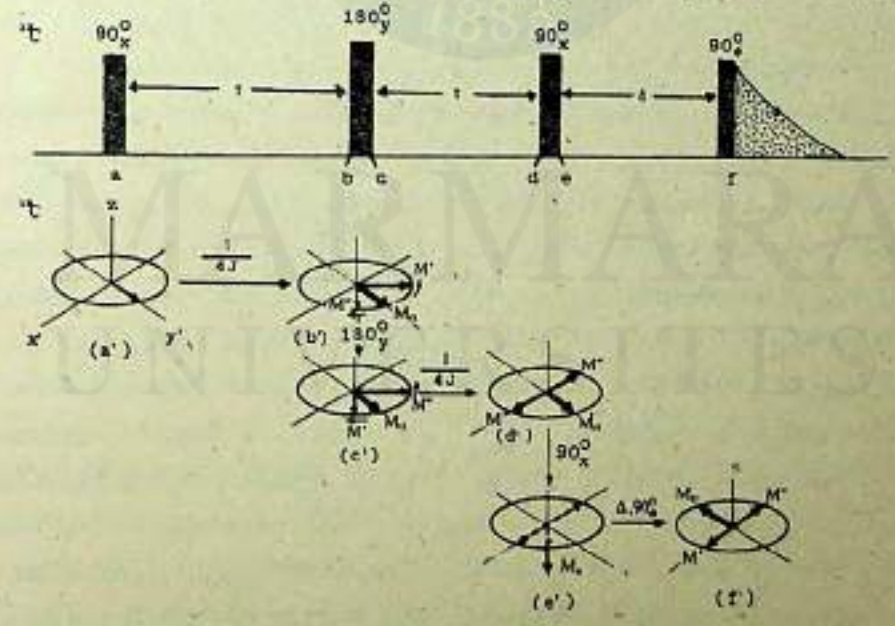
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6.2. INADEQUATE Spektrumu ile Karbon-Karbon Bağlarının Belirlenmesi

6.2.1 INADEQUATE Spektrumu:

Son yıllardaki en önemli gelişme karbonlar arasındaki eşleşmelerin gözlenebilir olmasıdır. Son yıllarda geliştirilen "Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment" INADEQUATE metodudur. Karbon-12' ye komşu ve daha kuvvetli olarak gözüken ^{13}C sinyalini bozmadan ^{13}C uydu spektrumundan karbon-karbon eşleşmelerinin belirlenmesi ile elde edilir.

^{13}C - ^{13}C eşleşme sabitlerinin gözlenmesi, eşleşen karbonun tipi ile ilgili çok değerli bilgileri verir, çünkü eşleşmenin mutlak değeri eşleşen karbonların hibridizasyon konumuna bağlıdır. Bunun ötesinde ^{13}C - ^{13}C eşleşmeleri karbon-karbon bağlantılarını verdiklerinden yapı aydınlatılmasında da çok faydalıdır. Molekülde herhangi bir pozisyonda ^{13}C atomunun bulunma olasılığı düşüktür (%1.1). Fakat iki tanesini yan yana bulmak ise daha önce belitildiği gibi oldukça düşüktür (%1.1 x



Şekil 6.25 INADEQUATE Puls sırası: Puls sırasının sonunda tek ^{13}C nükleusunun kuvvetli Mo magnetizasyonu, göreceli olarak daha zayıf ve ^{13}C 'e komşu olan M' ve M" magnetizasyonu ile 90° faz farkına sahip olduğundan, bu uydu magnetizasyonları kuvvetli ile karşılaştırılmadan, tespit edilir. M' ve M" (f)'de ters fazdadır ve 1/(4J) - 180°_{x} - 1/(4J) ek sırası ile tekrar fokus olurlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

% 1.1 = % 0,012 veya on binde bir molekül). ^{13}C - ^{13}C eşleşmeleri bundan dolayı çok zayıf uydu pikleri olarak gözükür ve moleküldeki tek ^{13}C atomu tarafından maskelenir. Eğer bu çok kuvvetli çıkan ^{13}C piki bir şekilde uygulanan puls sırası ile bastırılabilirse, o zaman uydu pikleri daha kolay izlenir. Bu kuvvetli ^{13}C transvers magnetizasyonu ile ^{13}C - ^{13}C uydularının sinyalleri arasında 90° lik faz farkı yaratılırsa bu iş yapılabilir. Bu olay Şekil 6.27'deki 90°_{x} - τ - 90°_{x} puls sırası ile çift kuantum uyumu (double-quantum coherence) yaratılarak başarılır. Bu deney boyunca protonlara geniş-band ayrıştırılması uygulanır.

^{13}C nükleuslarına 90°_{x} pulslarının uygulanması onların y' ekseni boyunca uzanmasını sağlar. Takip eden 1/(4J) gecikme peryodunda ^{13}C - ^{13}C eşleşmesi, eşleşen ^{13}C vektörlerinin birbirinden ayrılarak hareket etmesine neden olur, bu periyotta çok bulunan eşleşmemiş ^{13}C nükleusunun Mo magnetizasyonu statik kalır.

1/(4J) Gecikme periyodunun sonunda hareket eden iki vektör arasında M' ve M" 90° faz farkı vardır [Şekil 6.25 (b')]. Seçici olmayan 180°y pulsu uygulandığından, kimyasal kayma ve homojensizliği tekrar fokus ettirdiği halde hareket eden vektörlerin dönme yönünü etkilemez [Şekil 6.25 (c')] ve de diğer bir 1/(4J)' lik gecikme zamanının sonunda aralarında 180° ' lik bir faz farkı olur [Şekil 6.25 (d)]. Bu periyot boyunca daha eşleşmemiş kuvvetli ^{13}C nükleusunun Mo magnetizasyon vektörü y'ekseni boyunca statik kalır. Uygulanan 90°_{x} ikinci bir puls $\alpha\alpha$ ve $\beta\beta$ konumları arasında uygunluk yaratarak, yani çift kuantum uygunluğu, Mo'ın yönünü değiştirir ve o zaman bu vektör -z ekseni boyunca uzanır [Şekil 6.25 (e')]. Δ gecikme zamanından sonra (~ 10 μ s), değişken fazlarda uygulanan 90° ' lik bir puls (90°_{ϕ}) ^{13}C uydu transvers magnetizasyonlarını tespit edilebilir magnetizasyona çevirir [Şekil 6.25 (f')]. Bu çiftli bileşen ters fazlara sahiptir ki bunların ^{13}C - ^{13}C çiftli sinyalleri de ters faz ilişkisine sahiptir. Bu, 90°_{ϕ} pulsundan önce uygulanan bir spin-yankı puls sırası ile düzeltilebilir. Dedektör fazının uygun bir şekilde ayarlanması ^{13}C - ^{13}C magnetizasyonunun tespiti için önemlidir. Göreceli olarak ana sinyalin, uyduların ve dedektörün faz kaymaları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE 6.1 Göreceli olarak ana sinyalin, uyduların ve detektörün faz kaymaları

ϕ^a	S_o^b	S^c	ψ^d
+ x	-y	+x	+x
+y	+x	-y	-y
-x	+y	-x	-x
-y	-x	+y	+y

a) Okunan pulsun faz kayması

b) Ana sinyal

c) Uydu magnetizasyonu

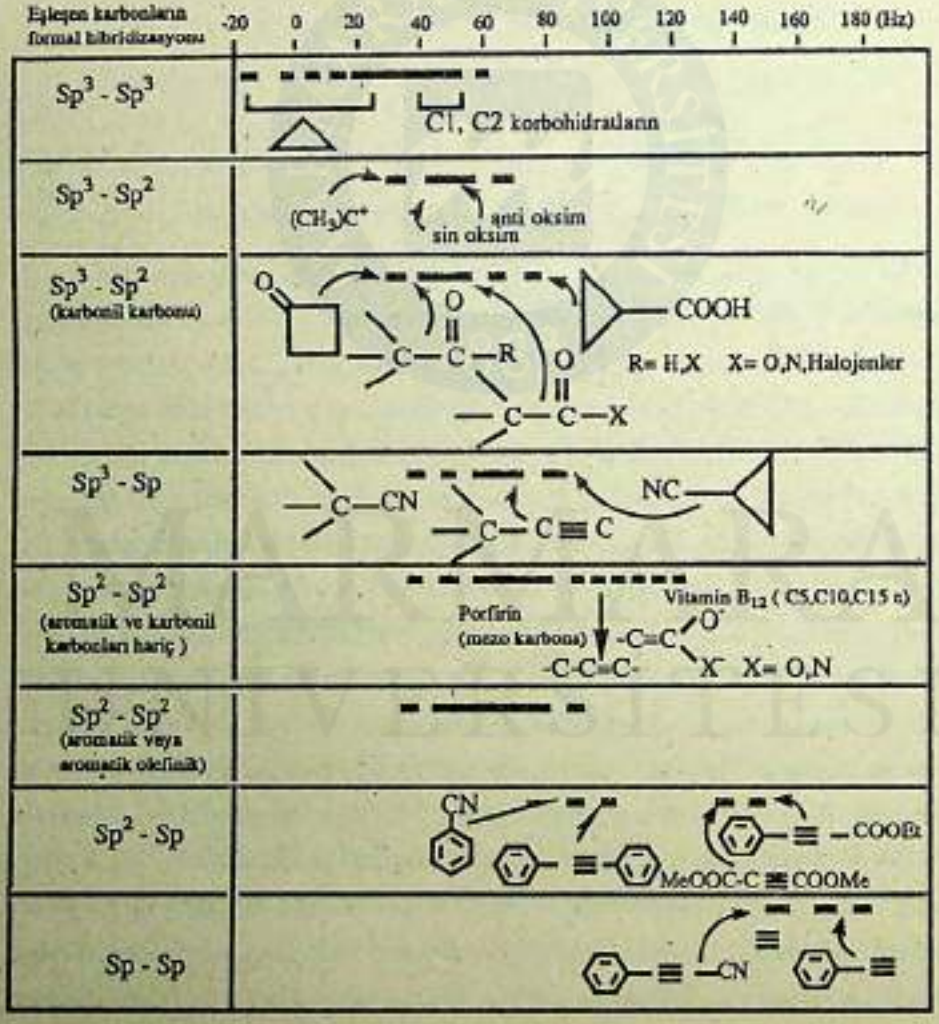
d) INADEQUATE deneyi ile ^{13}C - ^{13}C uydularının seçici tespiti.

Pulslar arasındaki gecikme zamanı τ, eşleşme sabiti J_{cc} ve gözlenen C - C eşleşme sabitlerine karşılık gelen, optimize olmuş değerine bağlıdır. Bazı tipik J_{cc} eşleşme değerleri Çizelge. 6.2'de verilmiştir. İki ^{13}C nükleusunun yanyana bulunma şansı sadece $1x10^{-4}$ olduğundan (eşleşme sabiti için sadece bu nükleuslar düşünülür) ^{13}C uydu spektrumunu uygun bir zaman içerisinde kayıt edebilmek için çok miktarda madde gerektiğinden çok güçlü aletler de bile bu bir olumsuz gerçektir (0,5 - 1 g madde genellikle istenir). Normal olarak geniş bant proton ayrıştırılmış ^{13}C spektrumu ve INDEQUATE spekrumu aynı şartlar altında tespit edilir. Şekil 6.26 (üst kısım) bir bileşiğin geniş-bant ayrıştırılmış spektrumunda elde edilen A ve B karbonlarına karşılık gelen iki pik verirler. Aynı şeklin alt kısmında, karbon A'nın karbon B ile eşleşmesinden ortaya çıkan iki ^{13}C uydu çiftlisi verilmektedir. Bu iki karbonun eşleşme sabitlerinin mutlak değerleri aynı olduklarında ($J_{AB} = J_{BA}$), INADEQUATE spektrumundan hesaplanarak elde edilmiş kimyasal kayma değerleri geniş-bant ayrıştırılmış spektrumundan birazcık farklı olduğuna dikkat edilmelidir, zira birinci durumda birbirine komşu durumundaki iki ^{13}C atomuna baktığımız halde, sonra-

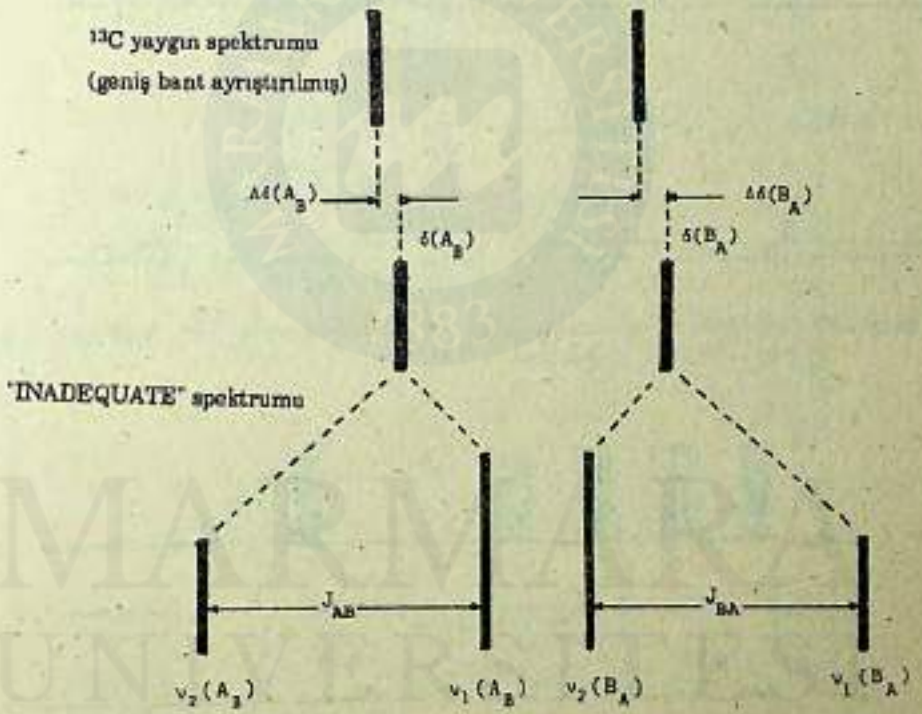
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kinde ^{12}C'a komşu olan ^{13}C'e bakıyoruz. Kimyasal kaymadaki bu fark $\Delta\delta(A_B)$ ve $\Delta\delta(B_A)$ izotop etkisinden kaynaklanmaktadır. Şekil 6.27'de yapı açıklanmasında INADEQUATE spektrumu n-oktanol için verilmiştir. Geniş-bant ayrıştırılmış spektrumda yedi karbon için yedi pik vardır. Buna karşılık gelen üste verilmiş olan INADEQUATE spektrumunda ise her sinyal ikiye yarılmış, fakat her iki çiftlinin birisi ters çevrilmiş olarak gözükmektedir.

ÇİZELGE 6.2 Bir bağ ^{13}C - ^{13}C spin-spin eşleşme sabitleri



Karbon 1, 2 ve 6 için genişletilmiş alanlar (Şekil 6.28) eşleşme sabitleri ölçümlerini göstermektedir. C-1 karbonunun yarılması ile elde edilen eşleşme sabiti, ($J_{1,2}$) C-2 sinyalinin eşleşme sabitinden ($J_{1,2}$) elde edilen eşleşme sabitine eşit ise, bu iki karbon birbirleri ile eşlemiştir ve dolayısı ile birbirlerine komşudur. INADEQUATE spektrumunda 2. karbona baktığımızda, çiftlide sadece ters çevrilmiş bir pik olduğu halde, çiflinin öbür tarafında yukarı doğru iki pik vardır. Bunun açıklanması ise, karbon 2' nin iki değişik karbon ile (1 ve 3) eşleşmiş olması şeklindedir ($J_{2,1}$ ve $J_{2,3}$). Aynı mantık ile bütün karbon iskeleti çıkartılabilir.



Şekil 6.28 INADEQUATE spektrumunda spektral parametreler. $\delta(A_B)$ = Bir molekülde B' diye gösterilen - ^{13}C-nükleusuna komşu olan karbon A'nın kimyasal kayması; $\nu_n(A_B)$= çift etiketlenmiş AB izotopomerindeki karbon A'nın n'inci uydusunun rezonans frekansı; $\Delta\delta(A_B)$ = Komşu ^{13}C B nükleusu tarafından etkilenmiş A kabonunun izotop kayması.

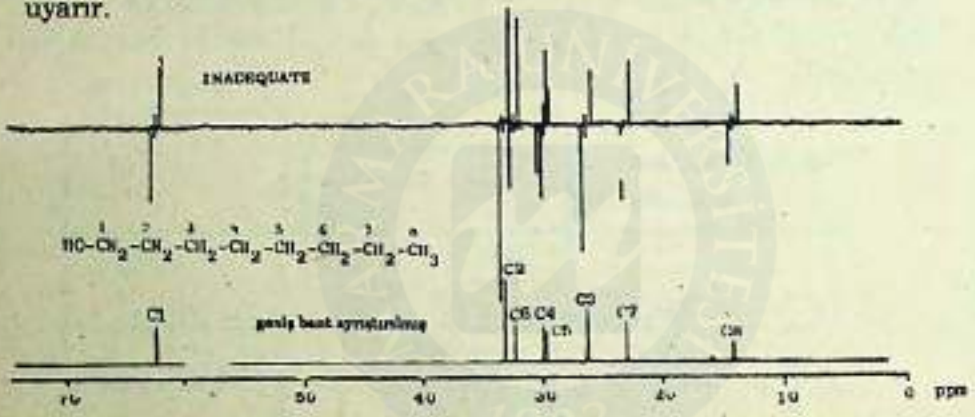
INADEQUATE spkrumunun en güzel analiz şekli bilgisayarlar yardımıyla yapılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

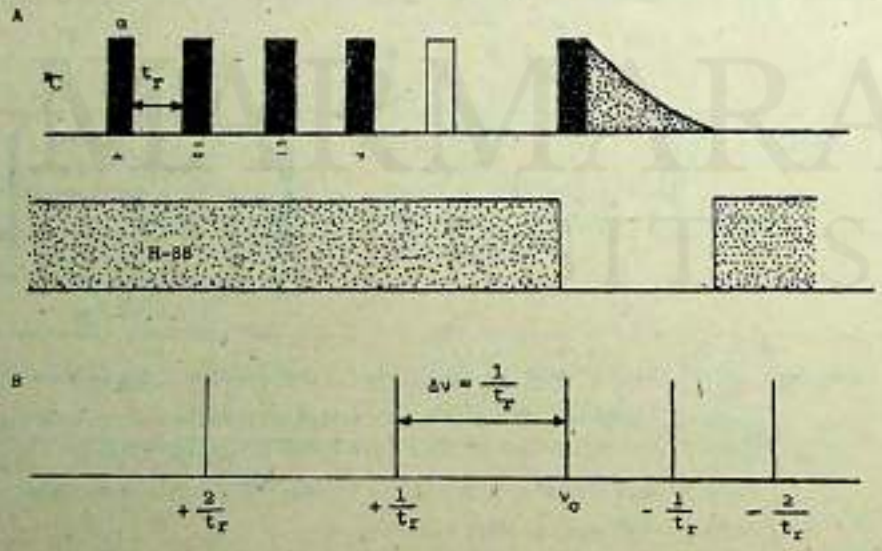
6.2.2. DANTE Spektrumu

FT-NMR deneyinde geniş bir alan, kuvvetli pulslarla uyarılır ve ^{13}C nükleuslarının bireysel olarak seçilip uyarılması zordur. Bunun yanında bireysel uyarma bir dizi puls uygulaması ile yapılır, burada puls açıları α ve puls gecikme zamanları t_r küçüktür (Şekil 6.29).

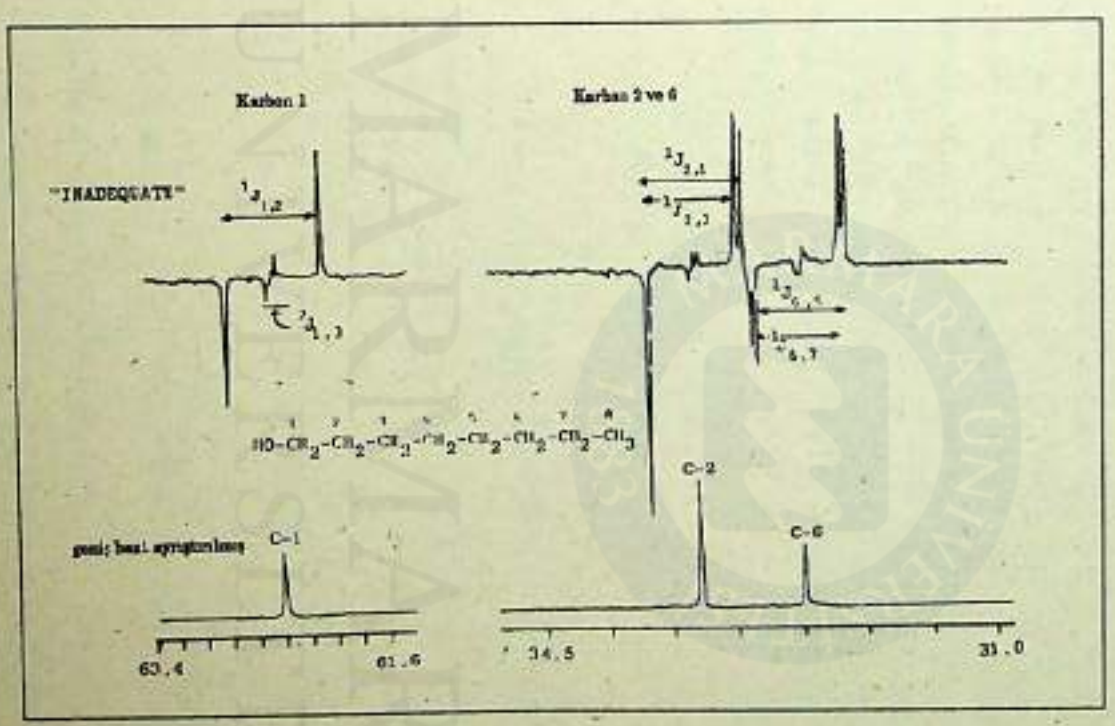
Bir seri küçük pulslar seçici puls transmitterleri olarak düşünülür ve, α açısı ile ve "r" nin doğru seçimi, seçici olarak ^{13}C rezonanslarını uyarır.



Şekil 6.27 (Alt) (%90) n-oktanolun (50,3 MHz)' lik ^{1}H-ayrıştırılmış ^{13}C - NMR spektrumu. (Üst) INADEQUATE spektrumu.



Şekil 6.28 DANTE deneyinde kullanılan puls sıası (A). Küçük puls aralığı t_r frekans spektrumunu verir. (B) Bu işlem ile ^{13}C rezonansları seçimli olarak uyarılabilir.



Şekil 6.29 Şekil 6.27'de gösterilen n-oktanolun INADEQUATE ve normal açılmış alan spektrumları. (solda) $^{1}J_{1,2}$ uzaklığı ile ayrılmış karbon 1 ve onun iki uydusu merkezde $^{2}J_{1,3}$ ancak görünüyor. (sağda) Karbon 2 ve 6 bütün uyduları ile birlikte. Çiftli piklere karşılık gelen sinyallerin ters fazda olmasının INADEQUATE spektrumuna bir avantaj sağladığı açıktır. Uydular bunlara karşılık gelen karbonlara kolayca bağdaştırılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM 7

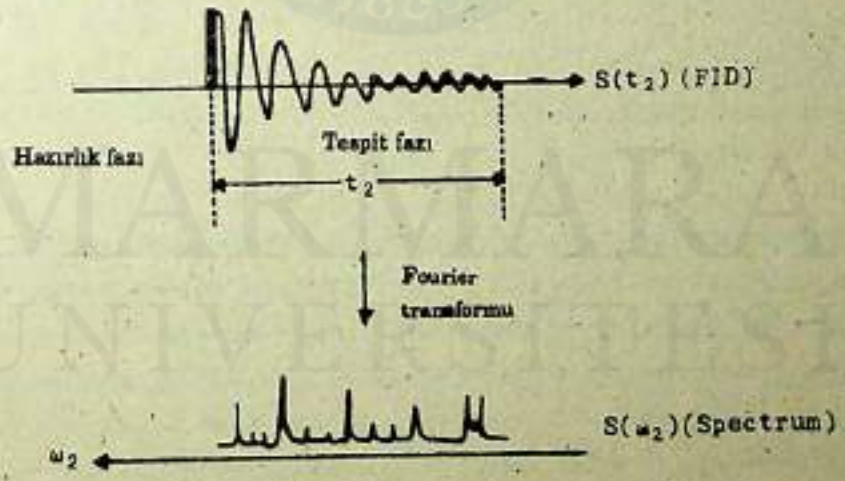
İKİ BOYUTLU NMR SPEKTROSKOPİSİ

7.0 Giriş

Bir boyutlu NMR spektroskopisinin en önemli problemlerinden biri, çakışan pikler yüzünden kimyasal kayma ve eşleşme sabitlerinin belirlenmesinde güçlükler çekilmesidir. Bir boyutlu spektroskopide bir tip bütün nükleuslar aynı anda yüksek frekanslı bir puls ile uyarılırlar. Sonuçta meydana gelen transvers magnetizasyon (örneğin t_2, gibi sadece bir zaman bölgesinde elde edilen) ışınlandırılmış nükleusun hem eşleşme sabiti, hem de kimyasal kayma bilgilerini içerir ve $S(t_2)$ zaman bölgesi sinyalini temsil eder. Fourier çevrimi zaman sinyalini frekans sinyaline çevirir.

$$S(t_2) \xrightarrow{F.T.} S(w)$$

Burada t_2 sinyal alma zamanıdır.



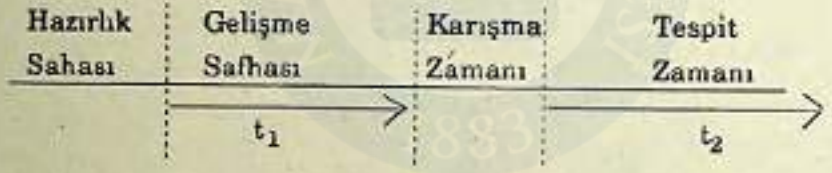
Şekil 7.1 Bir boyutlu NMR spektrumu

Transvers magnetizasyonunun üretilmesine hazırlık, FID sinyalinin tespit edilme zamanına da tespit zamanı denilebilir (Şekil 7.1). İki boyutlu NMR fikri ilk defa 1971 yılında Jeener tarafından ortaya atıldı,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

fakat önemini bir kaç yıl sonra kazandı. Jeener'in fikri hazırlık periyodu ve tespit periyodu arasına gelişme zamanı denilen (t_1) ikinci bir zaman periyodu eklemekti. Bu gelişme zamanı sırasında NMR sinyal alıcısı aktif değildir, fakat nükleer hareketler önceden tanımlanan ve sonuçta sinyal, S (t_2)'yi etkileyen bazı hareketler yaparlar.

İki boyut deneyinde zaman ekseni üçe (bazen dörde) bölünür (Şekil 7.2). Hazırlık safhası genellikle bir gecikme zamanı içerir ki bu en uzun T_1 zamanından biraz daha uzundur, bu da nükleusların ısısal dengeye gelmelerini ve tekrarlanabilir başlangıç noktaları elde edilmesini sağlar. Hazırlık safhası nükleusların istenilen durumlara yönlenmesi için bir seri pulsları içerebilir. Bunu bir veya daha fazla RF pulsları takip eder ki bu da hazırlık safhasında dengeye gelmiş polarizasyon durumunu bozar.



Şekil 7.2 İki boyutlu deneyde zaman ekseninin bölünmesi

Sinyal genliğinin periyodik değişmesine neden olan gelişme zamanının değişen zaman süresi t_1, NMR deneyine ikinci bir boyut kazandırır. Bu gelişme periyodu içerisinde magnetizasyonun x, y ve z bileşenleri eşleşmiş nükleuslar arasındaki spin-spin girişimlerini de içeren, bir takım nükleusları etkileyen kuvvetlerin etkisi altında gelişir. Birçok deneyde, örneğin, heteronükleer kayma, bağdaşına ve J-spektroskopisinde gelişme periyodu, 180° 'lik seçici bir puls ile nükleus tam orta noktasında durdurulabilir.

Gelişme periyodunun sonunda t_1, magnetizasyon tespit periyodu, t_2, zamanında FID formunda kayıt edilir. Gelişme zamanı t_1 yavaş

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yavaş artırılarak her bir t_1 zamanı için farklı FID'ler kayıt edilir (Şekil 7.3). Böylece her iki zaman periyoduna da bağımlı, örneğin $S(t_1, t_2)$, bir seri FID'ler elde edilir. Zaman periyodu t'_1 den sonra t_2 zaman değişkeni için uygulanan Fourier çevriminden sonra bunlara karşılık gelen frekans alanında, w_2, hem zaman t_1 ve frekans w_2' ye bağımlı olan spektrum çizgileri elde edilir.

$$S(t_1, t_2) \xrightarrow[t_2\text{'ye}]{\text{F.T}} (t_1, w_2)$$

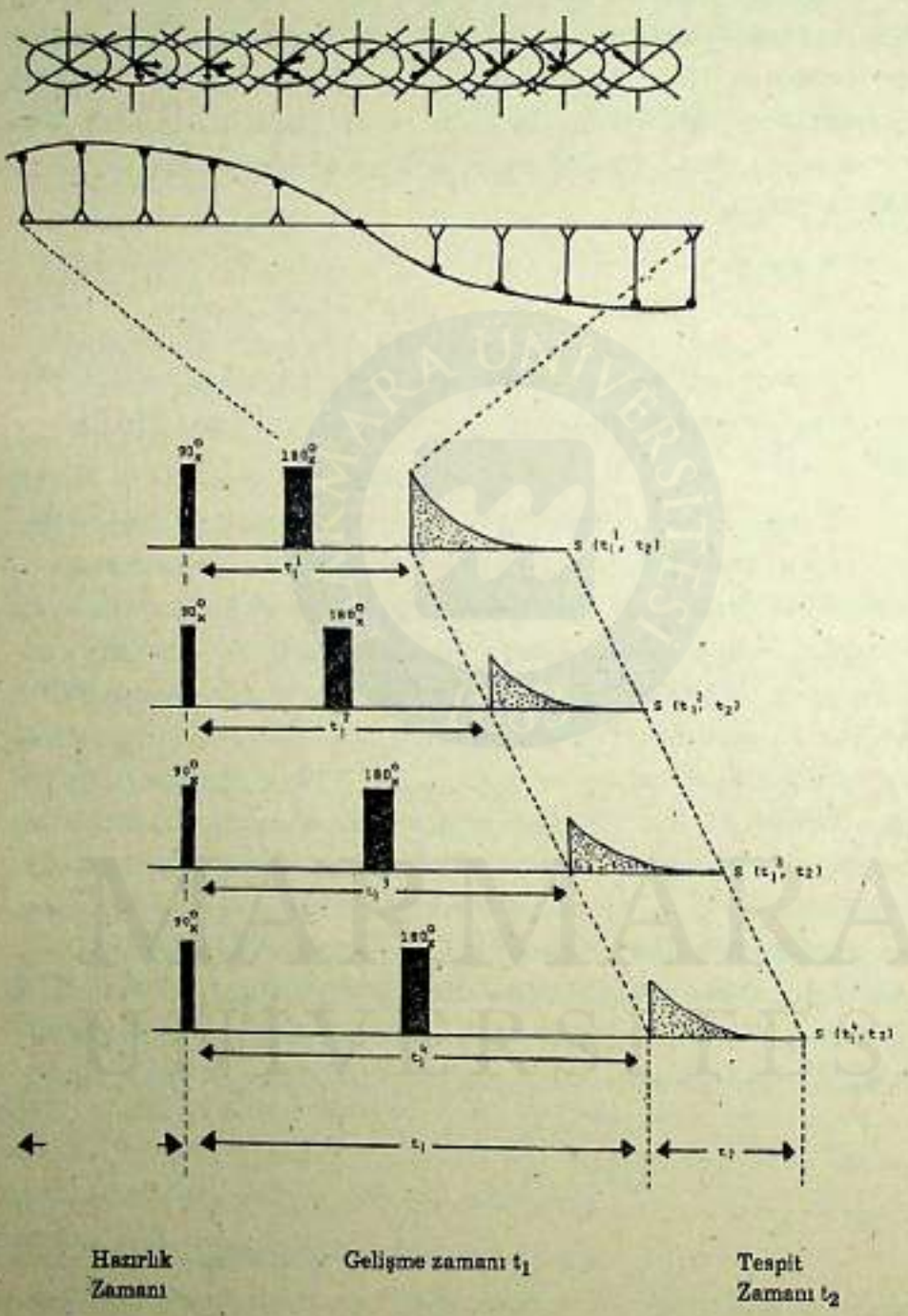
Fourier çevrimi sonucunda elde edilen spektrumdaki çizgiler bir boyutlu spektrumdaki frekans bölgelerinde çıkarlar ama, şiddetleri t_1' in değişimi ile değişirler.

Eğer her spektrumdaki aynı çizgileri yatay bir şekilde birbiri arkasına sıralarsak (kolayca görebilmek için birazcık sağa kaydırarak), o zaman her çizginin şiddetinin yavaşça maksimumdan azalarak sıfır olduğunu daha sonra da negatife doğru giderek tekrar eski yerine geldiğini görürüz. Böylece her bir sıraya bakıldığında çizgi dizileri FID'yi andırır. Bu durum Şekil 7.4' te gösterilmiştir. Tek bir çizgi için şiddet değişimi 800 spektrum birleştirilerek Şekil 7.5'te verilmiştir Değişik t_1 değerlerinde uygulanan Fourier transformundan sonra elde edilen tek bir çizginin şiddet değişimi aynı şekilde paralel olarak birbiri arkasına sıralanabilir. Böylece her bir pik bütün çizgilerde gözlenebilir. Bunların t_1 değişimi ile değişen şiddetleri, spektrumda frekans bölgesinde, w_2, dik açıda giden FID görünüşüne sahiptir. Paralel şekilde düzenlenen spektrumdan elde edilen yeni veri matriksine / S (t, w_2)/ kolon şeklinde ikinci bir Fourier transformu uygulanırsa sinyal, S (w_1, w_2), elde edilir.

$$S(w_1, w_2) \xrightarrow[t_2\text{'ye}]{\text{F.T}} (w_1, w_2)$$

Bu işlem w_1, w_2 düzleminde üçüncü boyutta tepecikler halinde gözüken (burada w_1 ve w_2 iki farklı ekseni temsil etmektedir) iki boyutlu spekrumu verir. Her iki w_1, w_2 kordinatlarındaki bu piklerin pozisyonları, tespit fazı ve gelişme zamanında nükleusların uğradığı değişikliklere bağlıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

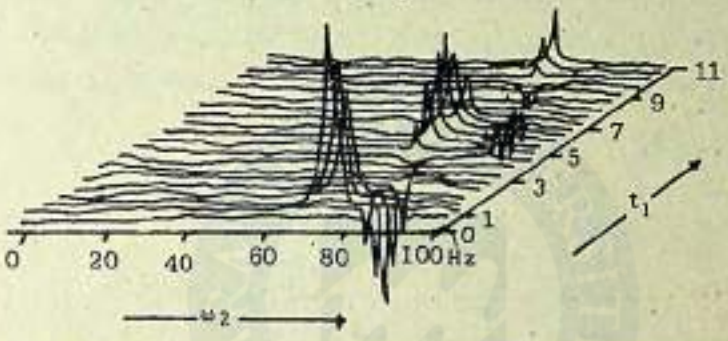


Şekil 7.3 2 B J- ayırımlı NMR spekoskopisi; Gelişme zamanı t_1 yavaş yavaş artırılırken, t_2 tespit zamanı sabit tutulmuştur.

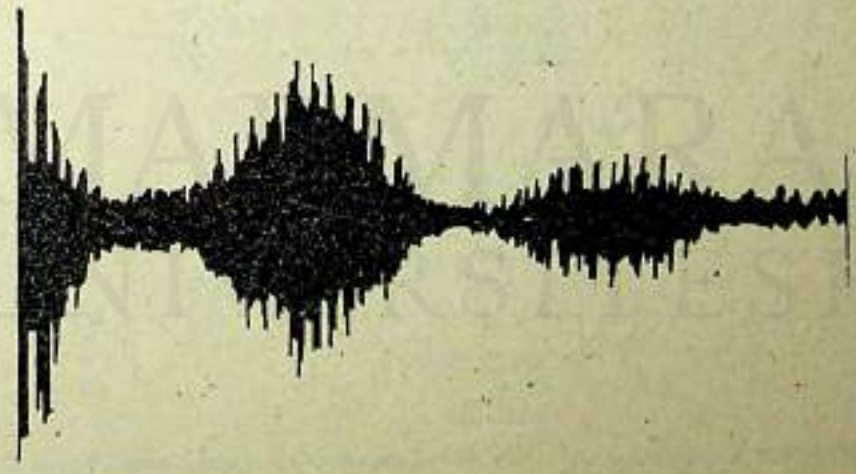
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2B spektrumundaki w_1 ekseni, gelişme periyodu sırasında nükleusların eşleşme bilgilerini verirken, w_2 ekseni nükleusun presesyon frekansını (kiyasal kaymasını) verir (Şekil 7.6).

Tespit zamanı boyunca geniş band ayrıştırması uygulandığı halde eşleşme bilgilerinin bu periyotta saklanması çok önemli bir noktadır.



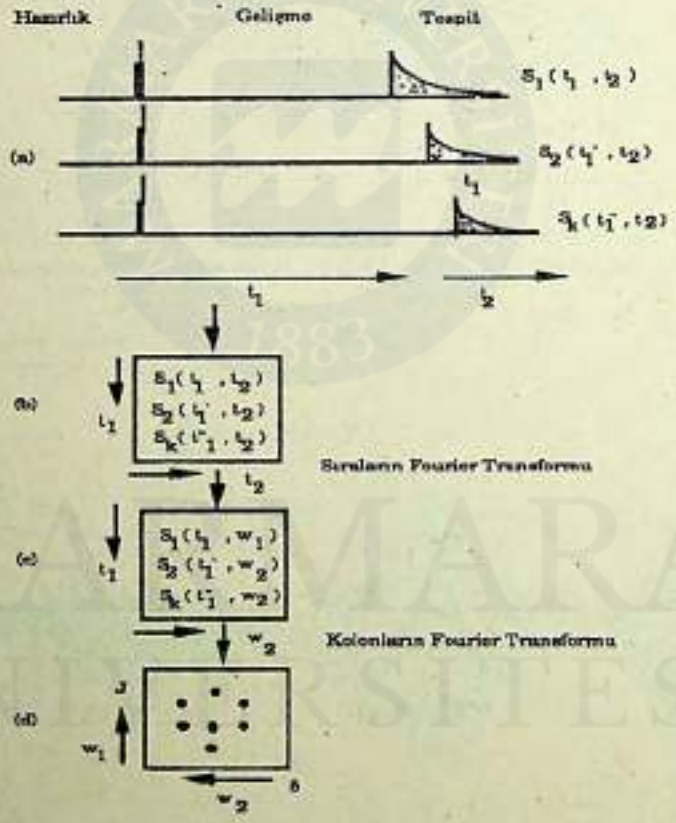
Şekil 7.4 t_1 'in bir fonksiyonu olarak NMR spektrumunda pik şiddetlerinin gelişimi. t_1 eksenine paralel kesitin Fourier çevrimi ise, iki boyutlu spektrumu verir.



Şekil 7.5 Artan t_1 değerleri ile elde edilmiş olan bir kaç yüz değişik spektrumdan meydana getirilmiş tek bir spektral çizginin şiddet değişimi. Bu şeklin normal FID'ye benzediğine dikkat edin. Bu şeklin Fourier çevrimi ise 2B spektrumunu verir.

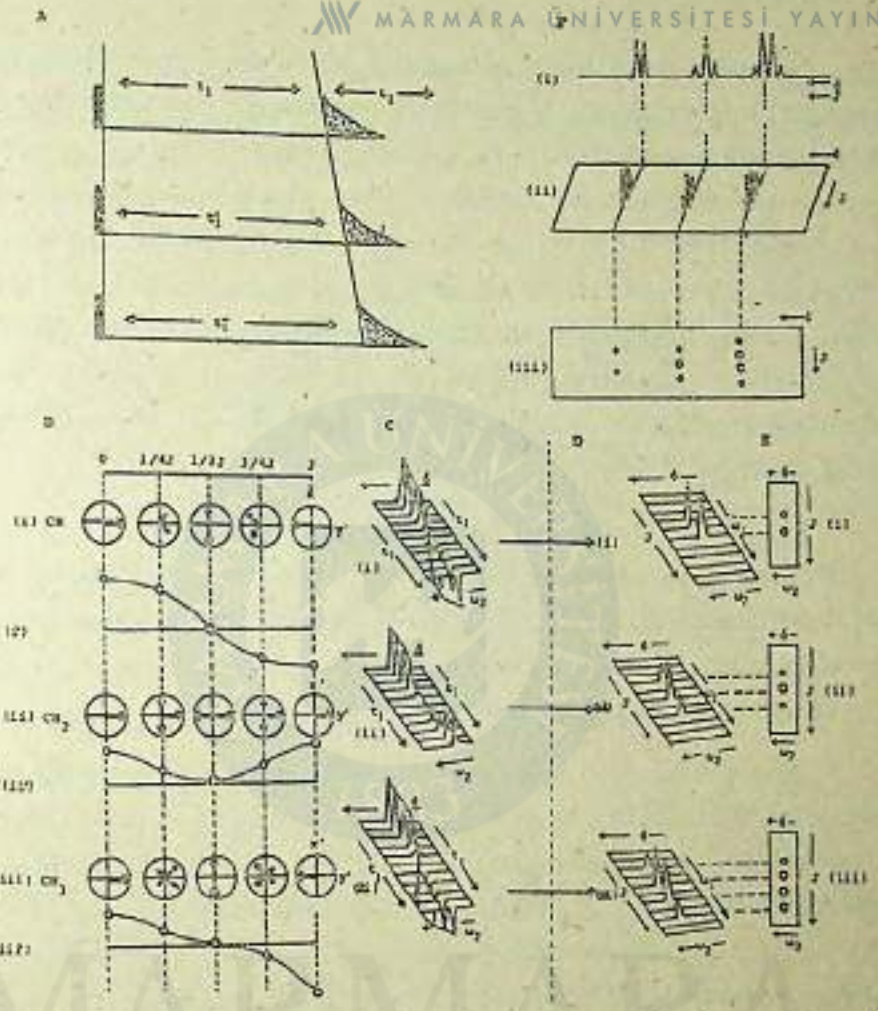
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu her zaman böyledir. Çünkü gelişme zamanında ^{13}C transvers magnetizasyon genliğinin periyodik değişimi eşleşmeden dolayıdır. t_1 Zamanında CH, CH_2 ve CH_3 parçalarının spin gelişimi örnek olarak verilmiştir (Şekil 7.7). Şekil 7.7 A çiftli magnetizasyon vektörünün 90°_x pulsundan sonraki davranışını göstermektedir. Magnetizasyon vektörlerinin altında t_1 zamanında sinyal intensitesinin modülasyonu gösterilmektedir. y Ekseni boyunca net magnetizasyon sinyal olarak tespit edildiğinden, bu magnetizasyon her gelişme peryodu t_1'in sonunda magnetizasyon vektörlerinin pozisyonuna bağlı olarak değişecektir.



Şekil 7.6 2B-NMR spektrumunun elde edilmesinin mekaniğinin şematik gösterilmesi.
(a) FID'ler değişen t_1 değerlerinde kayıt edilmiştir.
(b) t_1, t_2 boyutlarında FID'lerin şematik olarak gösterilmesi
(c) Sıraların FID' lerinin F.T ile t_1 ve w_2 boyutlarında elde edilen bir seri spektrumlar
(d) Kolonların FID'lerinin F.T ve transpozisyonu, w_1, ve w_2 boyutlarında 2B-NMR spektrumunu verir. Kimyasal kayma bir eksende alınırken, eşleşme sabitleri diğer eksende gözükürler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.7 2B-NMR spektroskopisinde kullanılan temel puls sırasında gelişme zamanı t_1'in yavaş, yavaş değişimi (Şekil 7.7 A). CH [Şekil 7.7 B (i)], CH_2 (Şekil 7.7 B (ii)] ve CH_3 [Şekil 7.7 B (iii) grupları için magnetizasyon vektörlerinin pozisyonları ve bunlara karşılık gelen değişiklikler. Gelişme zamanı t_1'in değişimi, CH, CH_2, CH_3 grupları için elde edilen sinyallerin genliğinde periyodik değişimlere neden olur [Şekil 7.7 B (i'), (ii'), ve (iii')]. Sıraların FID'lerinin Fourier transformu t_1 ve w_2 boyutlarında bir seri spektrumlar verirler (Şekil 7.7 C). Kolonların FID'lerinin Fourier transformu ve transpozisyonu ise w_1 ve w_2 boyutlarında 2B-NMR spektrumunu verir. Bunlar Şekil 7.7 D (i), (ii) ve (iii)' de yığın grafiği şeklinde verilmiştir.

Bunlar [Şekil 7.7 E (i), (ii) ve (iii)]' deki gibi tepe grafikleri şeklindeki, pikler kuşbakışı şeklinde de gösterilebilir. Şekil 7.7 F (i) kimyasal kayma ve eşleşme sabitlerini bir eksen üzerinde 1 B'lu Spektrum şeklinde vermektedir. Şekil 7.7 F (ii) ve (iii) ise çoklu pikleri etkili bir şekilde döndürerek, kimyasal kaymalar bir eksende eşleşme sabitleri ise diğer eksende olmak üzere 2B- J ayrımlı spektrumunu vermektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

t_1 Değeri değiştirildikçe, magnetizasyon vektörleri değişik pozisyonlarda bulunarak, sinyal genliğinin modülasyonuna neden olur. Bunlara karşılık gelen FID'lerin ilk seri Fourier transformu, yatay eksende kiyasal kayma bilgilerini içerirken, dikey eksende ise gelişme zamanı t_1' i içeren spektral pikleri verir [Şekil 7.7 D, diyagram (i)]. Zaman eksenini t_1'e dik ikinci bir Fourier transformu yapıldığında elde edilen iki boyutlu grafikte yatay eksen kimyasal kayma bilgisini verirken [Şekil 7.7 E (i)], dikey eksen eşleşme bilgisini verir. Böylece CH grubunun modülasyon genliğinin Fourier transformu çiftli bir sinyal verir ki çizgiler $\pm J/2$ uzaklığındadır.

Üçlü durumda (Şekil 7.7 B) benzer durum ortaya çıkar, yalnız burada üç magnetizasyon vektörü vardır ve üçlünün zaman bölgesi fonksiyonları değişiktir. Çünkü üçlüdeki vektörler, çiftlinin frekansının iki katında osile ederler. Faz modüle edilmiş sinyallerin Fourier çevimi w_1 ekseninde +J, O, -J değerlerinde üçlü bir çizgi verir.

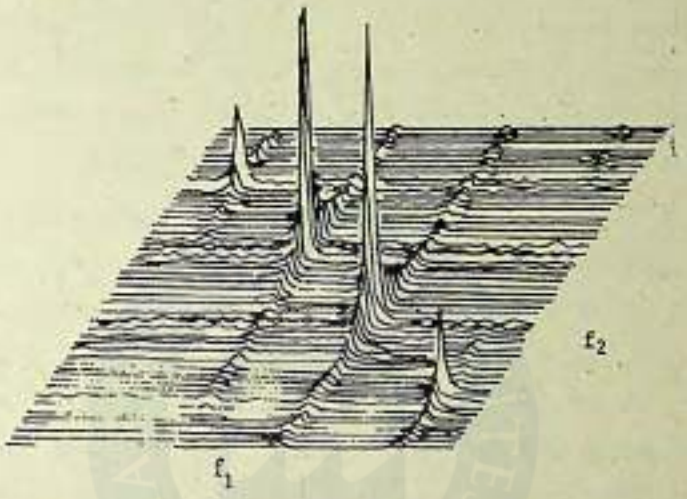
Aynı şekilde dört tane osile eden CH_3 grubunun magnetizasyon vektörleri Şekil 7.7 D (iii)' de gösterilen iki boyutlu grafikleri verirler. Bu örnekten de açıkca görüldüğü gibi skalar eşleşme sabiti hakkındaki bilgiler, gelişme zamanı t_1 peryodu içerisinde sırasında sistemin peryodik etkilenmesi sonucunda sinyallerin modülasyonu ile verilir. Böylece t_1 boyutu eşleşme sabiti bilgilerini verirken t_2 boyutu kimyasal kayma bilgilerini içerir.

İki boyutlu NMR spektrumu birkaç şekilde sunulabilir. Bunlardan bir tanesi Şekil 7.8'de etanolun metilen grubunun dörtlüsü için gösterilen "yığın grafiği"dir. İkinci metot ise "tepecik" şeklindedir ki yığın grafiği belirli bir yükseklikte düzleme paralel kesilerek, kuş bakışı şeklinde çizilir.

İki yaygın 2B-NMR spetrum sınıfı vardır. Bunlardan biri J-ayrımlı spektrumlardır. Burada spektrumda pikler o şekilde yayılmıştır ki bir eksen kimyasal kaymayı diğer eksen ise eşleşme sabitini verir. İkinci sınıf ise bağdaşmış spektrumları kapsar. Bunlar temel olarak iki spektrum arasındaki bağdaşma diyagramlarıdır. Böylece ^{1}H-NMR spektrumu bir eksende uzanırken, ^{13}C-NMR spektrumu diğer eksende uzanır

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ve kesiştikleri noktalardaki tepeciklerden ^{1}H-NMR spektrumundaki protonların, ^{13}C-NMR spektrumuna bakarak hangi karbona ait oldukları tespit edilir.



Şekil 7.8 Dörtlü bir pikin 2-boyutlu sıralar halinde düzenlenmesi

7.1 2B J-Ayrımlı Spektroskopisi

Bir boyutlu NMR deneyinde elde edilen spektrum gözlenen nükleusun hem kimyasal kaymasını hem de bu nükleusun eşleştiği diğer komşu nükleuslarla olan eşleşme sabitlerini içerir. 2 Boyutlu J-ayrımlı spektroskopide ise kimyasl kayma ve eşleme sabitleri iki ayrı eksende elde edildiklerinden hem δ hem de J hatasız bir şekilde belirlenebilir. Değişik kimyasal kaymaların çakışması ile meydana gelen çoklu pikler, iki boyutluda kolayca ayrıldıklarından, kimyacılara karmaşık spektrumların analizinde çok kuvvetli bir metod sağlamış olur.

7.1.1 Heteronükleer 2B J-Ayrımlı Spektrumlar

Heteronükleer 2B J-ayrımlı spektrumlarda ^{13}C- kimyasal kaymaları w_2 ekseni boyunca kayıt edilirken, CH eşleşme bilgileri w_1 eksenine kayıt edilir.

Kimyasal kaymaların, eşleşme sabitlerinden ayrılmaları birbiri ile eşleşmiş bulunan nükleusların sayısı ve özelliği hakkıda çok faydalı bilgiler sağlarlar. w_2 Ekseninde sadece kimyasal kayma bilgisi bulunduğundan, normal 1B spektrumda çoklu çıkan sinyaller J-ayrımlı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

spektrumda sadece tek bir pik olarak görülür. Bu, Şekil 7.9' da örneklenmiştir. Üsteki spektrum normal 1B çekilmiş D-sakkarozun 400 MHz proton spekrumunu göstermektedir. Alttaki kısım ise J-ayrımlı spektrumun "yansıtılmış" spektrumunu göstemektedir ki bu da sanki proton ayrıştırılmış ^{1}H-spektrumuna benzer. Çoklu pikler 2B spektrumunda w_2 ekseni boyunca yayılırlar. Yukarı alan kısmının J-ayrımlı spekrumunun tepe grafikleri Şekil 7.10'da verilmiştir.

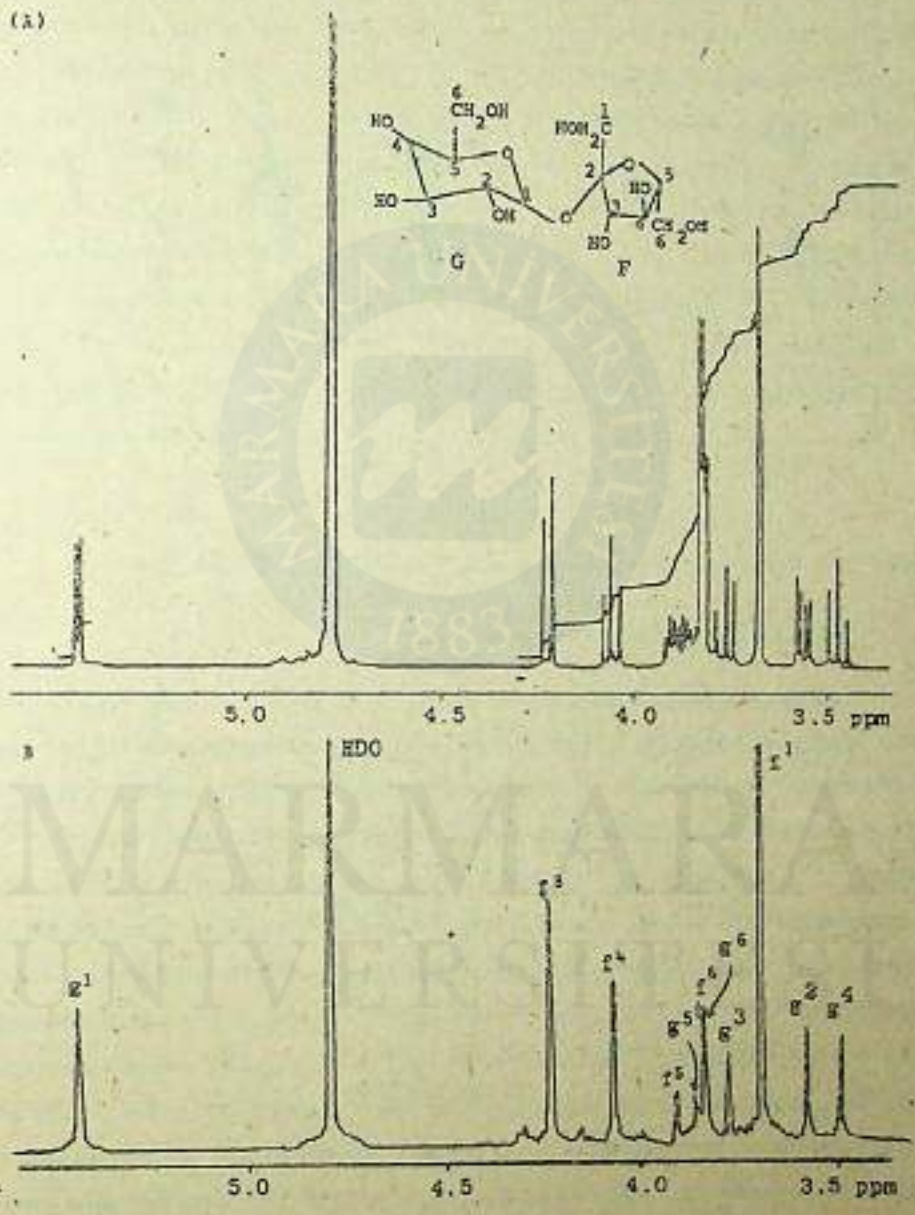
Diğer bir örnek ise 5α - androstan'ın ^{13}C-NMR spektrumudur ve Şekil 7.11'de verilmiştir. Rezonans ötesi ayrışmış ^{13}C spktrumu (i) çakışan birçok sinyallerden meydana geldiği için belirlemesi oldukça zordur. Proton ayrıştırılmış spektrumu (ii)' de verilmiştir. (iii)' de ise yığın grafiği w_1, w_2 düzleminden yükselen yamaçlar halinde verilmiştir. (iv)' de ise tepecik grafiği verilmiştir. Buradan açıkca , her bir karbonun çokluluğu gözlenebilmektedir. Bu örnekten de anlaşılacağı gibi bu tekniğin çoklu piklerin yorumunda vazgeçilmez bir kolaylık olduğu açıktır.

Heteronükleer 2B -J- ayrımlı metotta kullanılan puls sırası, daha önce tartışılan APT'ye benzer. Burada önemli fark FID' lerin çok sayıda olmasıdır (Öneğin 800). t_1 Değeri yavaş yavaş artırılarak (örneğin 0'dan bir saniyeye kadar) 800'e yakın veri toplanır.

Birkaç çeşit heteronükleer 2B - J- ayırımlı deney vardır. (i) Geçitli ayrıştırma metodu, (ii) spin-dönme metodu, (iii) seçimli spin-dönme metodu, (iv) yarı seçimli spin-dönme metodu ve (v) prolarizasyon transfer kullanım metodu.

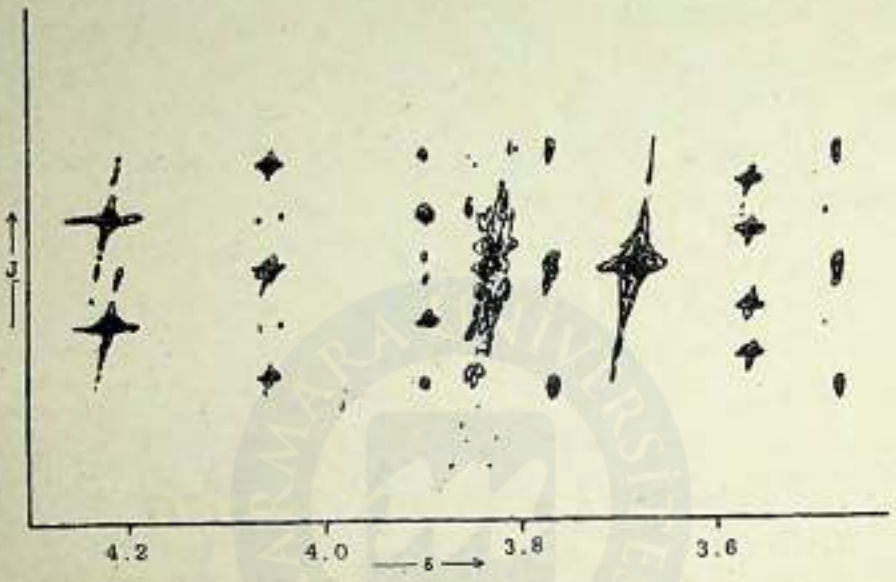
Bu metodların hepsinde kullanılan puls sırası, gelişme zamanında ^{1}H , ^{13}C eşleşme frekansları ile modüle edilmiş ^{13}C spin-yankı olayının meydana gelmesine neden olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.9 (A) Sakkarozun normal 1B spektrumu (B) Sakkarozun J-ayrımlı yansıtılmış spektrumu.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

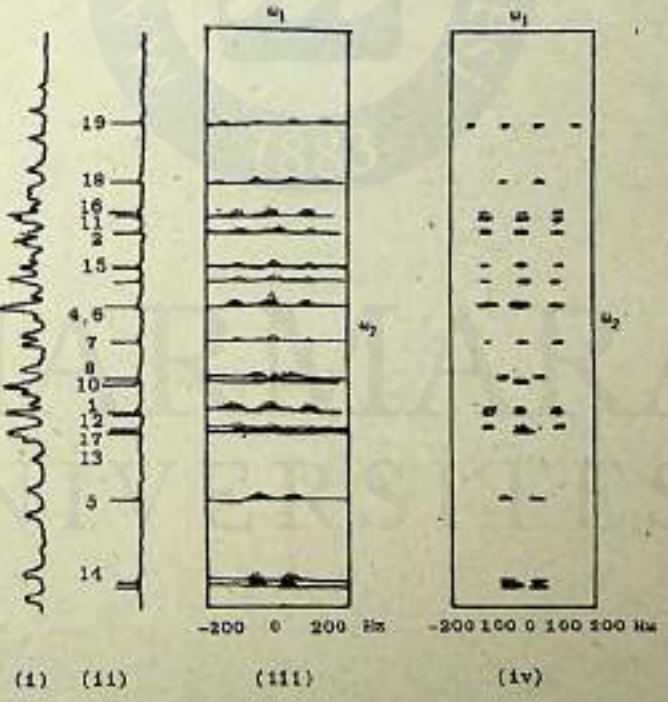


Şekil 7.10 Sakkarozun yukarı alan kısmının J- ayırımlı ^{1}H-NMR spektrumu

7.1.1.1 Geçitli Ayrıştırma Metodu

Bugün en yaygın olarak kullanılan ve en basit olanıdır. Kullanılan puls sırası ve buradaki CH grubunun ^{13}C magnetizasyonuna olan etkisi Şekil 7.12'de verilmiştir. Sinyallerin Nükleer Overhauser güçlenmesi ^{1}H ayrıştırılması ile hazırlık safhasında sağlanır. Bunu takip eden 90° ^{13}C pulsu ^{13}C nükleuslarının magnetizasyonunu z ekseninden y ekseni boyunca uzatır. Proton ayrıştırılması gelişme zamanı t_1'in birinci yarısında uygulandığından, bu periyotta ^{13}C çiftlisi bileşenlerine ayrılmaz. Fakat aynı açısal hızla, $\Omega/(2\pi)$ dönerler [Şekil 7.12 (b)]. Gelişme zamanının orta noktasında (yani $t_1/2$'de) x' ekseni boyunca ^{13}C nükleusuna uygulanan 180°_{x} pulsu kimyasal kayma vektörünü x' ekseni karşısına çevirir ve ayna görüntüsü pozisyonunu alır [Şekil 7.12 (c)]. Proton ayrıştırması burada kapatılarak eşleşme etkisinin başlatılması sağlanır. Sonuçta meydana gelen ilk magnetizasyon vektörü çiftli bileşene ayrılır ve $\Omega \pm \pi J$ açısal hızı ile birbirinden uzaklaşır [Şekil 7.12 (d)]. Zamanın herhangi

bir noktasında bu iki vektör arasındaki ayırım, J_{CH}, eşleşme sabitinin magnitüdu ile tespit edilir ve t_1 zamanının sonunda fokus olmazlar. Fakat aralarındaki faz farkı $\pm \pi J t_1/2'$ dir. t_1 Zamanında proton ayrıştırması açık olduğundan, farklılaşma devam etmez ve her iki vektörde aynı açısal hız ile hareket ederler (Ω). Sinyal toplamada geniş bant ayrıştırma açık olduğu için iki bileşenin vektörel toplamı gözlenir. Bu çiftlinin bileşenlerinin ne kadar farklılaştığının miktarına bağlıdır, diğer bir deyişle buna karşılık gelen eşleşme sabitinin mutlak değerine bağlıdır. t_1' in artırılması ile elde edilen bir çok spektrum eşleşme sabitleriyle sinyal modülasyonu verirler (J-modülasyon). Fourier transformu eşleşme sabitlerini w_1 ekseninde, kimyasal kayma değerlerini de w_2 ekseninde verir. Eşleşme gelişme zamanının yarısında aktif olduğundan, magnitüdleri %50 oranında küçük çıkar. Bu da küçük eşleşmelerin ayrılmasında zorluk yaratır.

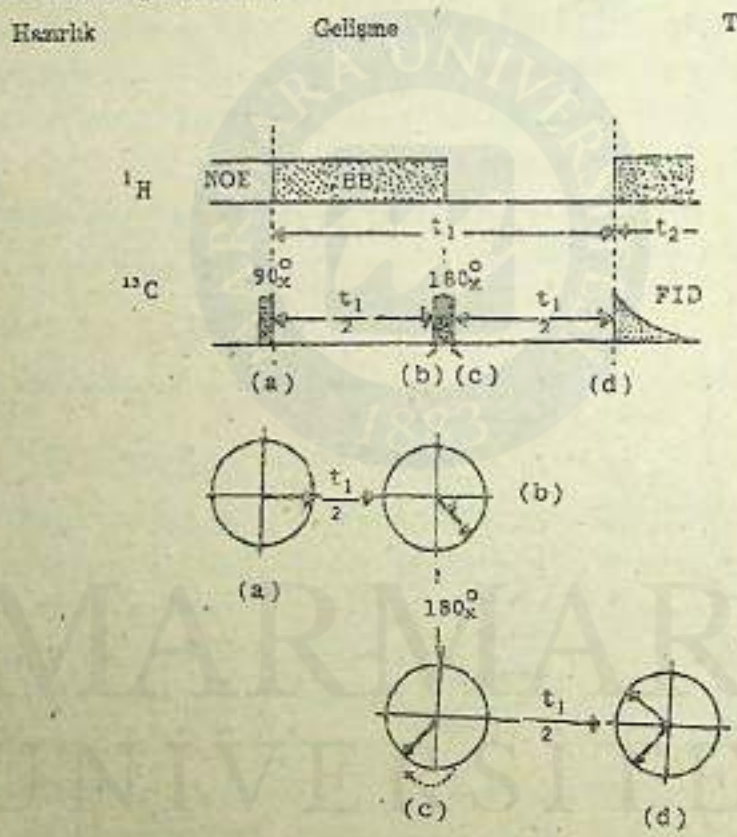


Şekil 7.11 (i) 5 α - Androstanın normal 1B proton eşleşmiş ^{13}C-Spektrumu. (ii) 5α-Androstanın proton ayrıştırılmış 1B spektrumu. (iii) Geçitli ayrıştırma metodu ile elde edilmiş 2B -J-ayrımlı yığın spektrumu. (iv) (iii)' nin tepe grafiği şeklinde gösterilmesi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

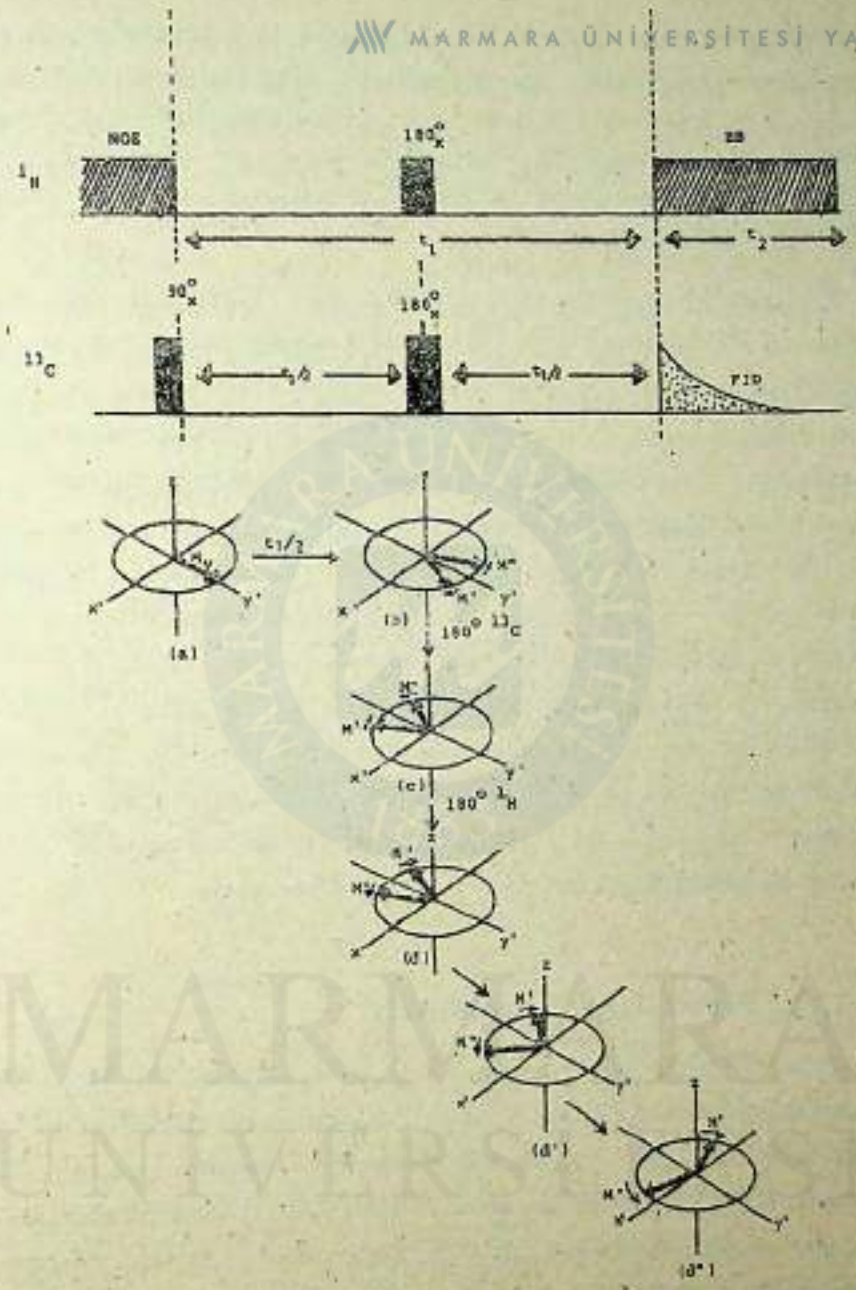
7.1.1.3 Spin-Dönme Metodu

Daha önce görüldüğü gibi 90° ^{13}C pulsundan sonra t zamanında hem ^{1}H, hem de ^{13}C nükleuslarına 180°_{x}' lik puls uygulandığında, bunu takip eden zamanda CH sisteminin iki ^{13}C magnetizasyon vektörünün tekrar fokus etmediğini ancak, ayrılmaya devam ettiğini belirtmiştik [bak Şekil 6.6 (c)]. Spin-dönme metodu da aynı prensipleri kullanır. Puls sırası ve bunun ^{13}C- ^{1}H sisteminin ^{13}C magnetizasyon vektörlerine etkisi Şekil 7.13'de gösterilmiştir.



Şekil 7.13 Geçişli ayrıştırma metodu ile 2B- J-ayrımlı ^{13}C-NMR spektrumu. Üst kısım puls sırasını gösterirken alt kısım CH grubunun ^{13}C magnetizasyonuna bu sıranın etkisini göstermektedir; Hazırlık safhasındaki ^{1}H-ayrıştırması nükleer Overhauser güçlenmesini sağlar. (d)' Deki iki magnetizasyon vektörlerinin pozisyonları t_1'e bağımlıdır. Tespit edilen bu iki vektörün toplamı ise hem t_1'e hem de eşleşme sabiti J'nin mutlak değerine bağlıdır. Bu durumda sinyallere J-modüle edilmiş denilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.13 Spin-dönme metoduyla 2B-J-ayrımlı ^{13}C-NMR spektrumu. Gelişme zamanının ortasında hem ^{13}C nükleusuna hem de ^{1}H-nükleusuna 180°'lik bir pulsun uygulanması CH grubunun iki ^{13}C magnetizasyon vektörlerinin x'-eksesi karşısına ayna görüntüsü pozisyonuna çevrilmelerine neden olarak (c) aynı zamanda dönme yönlerinin de değişmesini sağlar (d). Gelişme zamanının ikinci yarısında vektörler ayrışacaktır (d' ve d" deki gibi). Bu ayrışmanın miktarı ve sinyal intensitesi, eşleşme sabiti J_{CH}'in mutlak değerine bağlı olacaktır. J-modülasyonlu değişik t_1 değerlerindeki FID'lerinin değişik sıralarının Fourier transformu değişen sinyal intensitesinde t_1 ve w_2 boyutlarında spektrumlar verecektir. İkinci bir Fourier transformu ise 2-B J-ayrımlı spektrumu verir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

90°'lik ^{13}C pulsu önce ^{13}C magnetizasyonunu y' ekseni boyunca uzatır. Bunu takip eden $t_{1/2}$ peryodunda ^{13}C magnetizasyon vektörleri bir bağlık ($^{1}J_{CH}$) ve daha küçük uzun mesafeli eşleşmelere ($^{2}J_{CH}$, $^{3}J_{CH}$) bağımlı olarak ayrılırlar. $t_{1/2}$ Zamanında uygulanan 180°_{x} ^{13}C pulsu vektörleri x' ekseni karşısına çevirir. Bunu takip eden $t_{1/2}$ peryodunda vektörler tekrar fokus ederler.

Bununla beraber eğer 180° ^{1}H pulsu, 180° ^{13}C pulsu ile aynı anda uygulanırsa ^{13}C nükleusu ile eşleşmiş bulunan protonların spin konumlarını değiştirerek son $t_{1/2}$ peryodunda vektörlerin fokus olmamasına, aksine, eşleşme sabiti, J, ile sinyal genliğinin modülasyonuna neden olacaktır. Spin-dönme metodunun 2B -J- ayrımlı spektrumuna uygulanmasının temel mantığı budur. Modülasyon tam t_1 peryodu boyunca olduğundan J değerleri gerçek büyüklüğünde gözükürler. Bu metodun dezavantajı ise 180°_{x} (^{1}H) pulsunun gerçek değerinde istenmesidir. Çünkü herhangi bir yanlışlık olursa 180°_{x} pulsu ile bütün protonlar çevrilmeyecek ve J-modülasyonuna uğramamış ^{13}C bileşeni bulunacaktır. Bu da w_1 eksenine w_1= 0'da hatalı bir pik verecektir. Bu metod birinci-dereceden (çok zayıf eşleşmiş) spektrumlar için iyi çalışır. Bu nedenlerden dolayı daha önce verilen geçitli ayrıştırma metodu 2B J-ayrımlı spekrumları kayıt ederken en iyi tercih olacaktır.

7.1.1.3 Seçimli Spin-Dönme Metodu

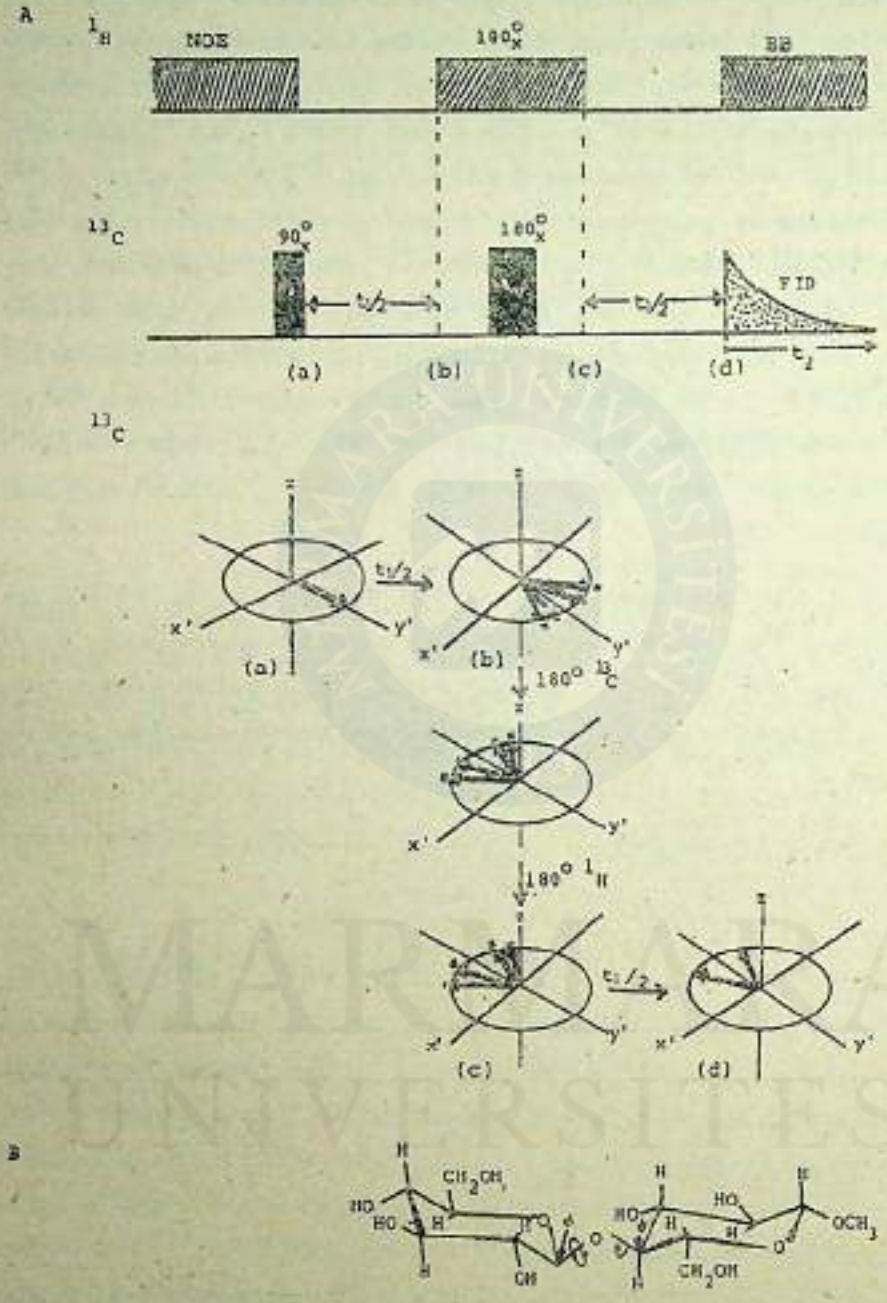
Uzun mesafeli ^{13}C-^{1}H eşleşme sabitlerinin ölçümü (^{2}J, ^{3}J, ve ^{4}J) organik moleküllerin konformasyonu ve bağlı grupların göreceli orientasyonları hakkında çok faydalı bilgiler sağlar. Protonla eşleşmiş ^{13}C spektrumu sık sık böyle uzun mesafeli eşleşmelerin ölçümüne müsade etmez, çünkü çok sayıda çakışan eşleşmeler vardır. Seçimli 2B heteronükleer J-ayrımlı NMR spektroskopisi ^{13}C-^{1}H eşleşmelerinin belirlenmesi ve ölçülmesi için bir metod sunar.

^{13}C nükleusunun proton H_A ile uzun mesafeli bir eşleşme yaptığını düşünelim. Eğer seçimli 180°x ^{1}H pulsu burada uygulanırsa proton

H_A'nın iç ^{13}C -uydularının ters çevrilmesine neden olacaktır (Şekil 7.14 A). Bu da diğer bütün girişimlerin ortadan kaldırılmasına (spin-yankı deneyindeki kimyasal kayma ve alan homojensizliğinin ortadan kaldırılması gibi) yol açar ve sadece burada proton H_A'nın ^{13}C nükleusu ile uzun mesafeli eşleşmesi tespit edilmiş olur. ^{13}C Nükleusunun genlik modülasyonu ise t_1 değerinin değiştirilmesi ile uzun mesafeli eşleşme ile yapılmış olur. Böylece Fourier transformu 2B grafiğin bir ekseninde kimyasal kaymaları verirken, diğer eksende ^{13}C - ^1H uzun mesafe eşlemelerini verir. Örneğin 1-4 bağlanmış β–metil cellobioside disakaridinde [Şekil 7.14 B], 2B deneyi glikozidik hat boyunca eşleşmiş C-4 ve H-1 nükleusları arasındaki eşleşmeyi verecektir. Bu eşleşme sabitinin değerinden Ø ve Ψ burkulma açıları Karplus-tipi bağıntıdan hesaplanabilecektir.

Bu metodun dezavantajı ise proton H_A'nın ^{13}C-uydularının diğer protonların ^{13}C-uyduları ile çakışmasına müsade edilmemesidir. Bu da istenmeyen sinyallerin gözükmesine neden olarak proton sinyallerinin çok iyi bir şekilde ayrılmış spektrumlar için geçerli olacağını zorunlu kılacaktır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.14 (A) Uzun mesafeli eşleşme sabitleri ile modüle edilmiş ^{13}C sinyalleri ile heteronüklear 2B J-ayrımlı seçimli spin-dönme metoduyla yapılan deney. Puls sırası ve bunlara karşılık gelen ^{13}C magnetizasyon vektörleri verilmiştir. Seçimli 180° ^1H pulsu büyük bir bağ eşleşmelerini ortadan kaldırmaktadır, ^JCH. (B) β-Metilselobioside ve burkulma açıları Ø ve ψ gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7.1.1.4 Yarı seçimli Spin-Dönme Metodu

Bu metod yukarıda tanımlanan seçimli spin dönme metodundan daha genel bir uygulama alanına sahiptir. Yarı seçimli proton-dönme deneyinde (Şekil 7.15) gelişme peryodunun merkezinde uygulanan seçimli 180° (^{1}H) pulsu 90°_x - τ - 180°_x - τ - 90°_x pulsu sırası ile yer değiştirilir. Eğer τ'nun değeri $1/(2J)$' de sabit tutulursa (burada J bir bağ C-H eşleşme sabitinin mutlak değeri) bu puls sırası sadece ^{13}C' a bir bağ yoluyla direkt bağlanmış protonların çevrilmesine neden olur. Spin yankı ise direkt C-H eşleşme sabiti frekansı ile modüle edilmiş olur. Fourier transformu ile elde edilen iki boyutlu spektrum ise tekli, çiftli, üçlü ve dörtlü pikleri, sırası ile kuaterner, metin, metilen ve metil karbonları için uzun mesafeli eşleşme sabitlerinden etkilenmeden verir. Bundan dolayı bu metot direkt C-H eşleşmesini tespit etmek için faydalıdır.

Bu metodun değiştirilmiş ve sadece ^{13}C-^{1}H uzun mesafeli eşleşme sabitlerini veren şekli de geliştirilmiştir. Bu deneyde ise puls sırası seçimli proton dönmesi için 90°_x - $1/(2J)$-180°_x - $1/(2J)$ - 90°_x dır. Buradaki tek fark ise, ^{1}H bölgesinde -x ekseni boyunca 90° pulsun uygulanmasıdır. Bu puls sadece ^{13}C nükleuslarına direkt bağlanmış protonları döndürür ve neticede sadece ^{13}C-^{1}H uzun mesafe eşleşmeleri görülür.

7.1.1.5 INEPT ile 2B J-Ayırımlı Spektrumlar

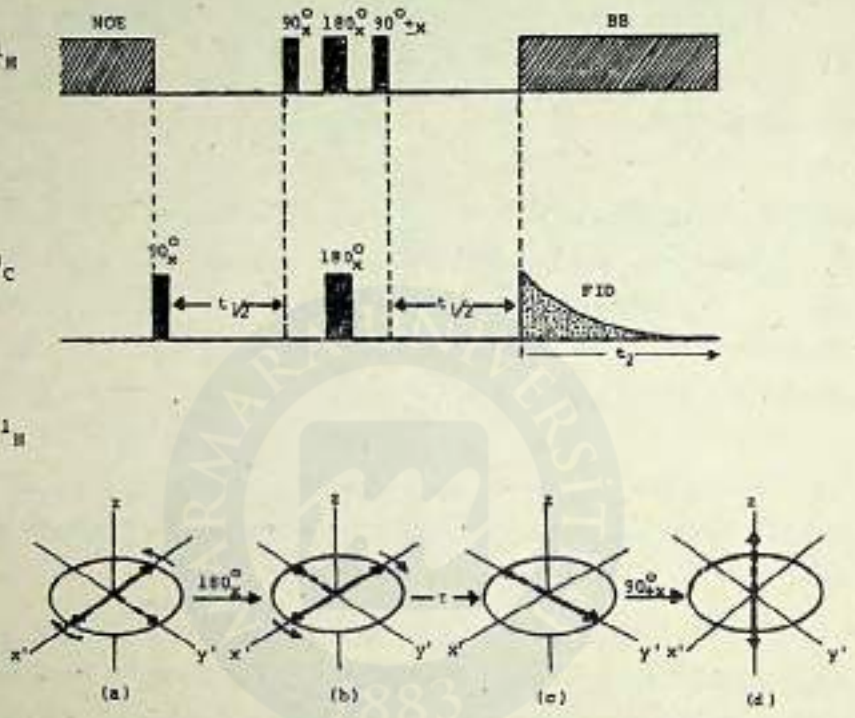
Bu metot ise polarizasyon transfer tekniğini kullanarak 2B - J - ayrımlı heteronükleer spekrumları verir. Kullanılan puls sırası ise şöyledir.

^{13}C: 180°_x - 90°_x - $t_{1/2}$ - 180°_x - $t_{1/2}$ - FID (t_2)

^{1}H: 90°_x - τ - 180°_x - τ - 90°_y 180°_x

Kullanılan ilk 2 τ hazırlık zamanı ^{1}H'dan ^{13}C nükleusuna polarizasyonun transferi içindir. Gelişme zamanı t_1 spin-dönme metodundaki gibidir. Bu metodun en büyük zorluğu 1B/NEPT'de olduğu gibi çoklu piklerin yamuk şekilde çıkmasıdır. 180° ^{1}H pulsunun ayarı yanlış olursa yanlış piklerin çıkmasına neden olur. Avantajı ise J eşleşmeleri tam değerde çıkarlar ve çok güzel duyarlılık güçlenmesi olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.15 t_1 Değerinin değiştirilmesi ile sadece direkt bir-bağ C-H eşleşme sabiti ile modüle edilmiş ^{13}C sinyallerini gösteren 2B - J ayrımlı heteronükleer yarı-seçimli spin-dönme spektrumu. Puls sırası üst tarafta gösterilirken bunlara karşılık gelen ^{13}C magnetizasyonu alt tarafta verilmiştir.

7.1.2 Homonükleer 2B J-Ayrımlı Spektrumlar

2B J-ayırımlı homonükleer spektrumlarda eşleşen nükleuslar hep aynı tiptirler. Örneğin ^1H-^1H eşleşmeleri w_1 ekseni boyunca yayılmıştır. Homonükleer 2B J-ayırımlı spektroskopisinde kullanılan temel puls sırası Şekil 7.16 A' da verilmiştir. 90°_x pulsundan sonra t_1 zamanında bu puls sırası spin-yankı oluşmasına neden olur. Birbiri ile eşleşmiş α ve β konumuna sahip ^1H-nükleusunun iki magnetizasyon bileşeni H_A ve H_B'ye bu sıranın etkisi aşağıdaki gibidir. 90°_x pulsu her iki H_A ve H_B vektör bileşenlerini z ekseninden y' eksenine yatırır [Şekil 7.16 B, (a')]. Bunu takip eden ayrılma zamanında iki vektör birbirlerinden uzaklaşmaya başlar [Şekil 7.16 B, (b')], H_B , y'ekseninden H_A' ya göre daha hızlı uzaklaşır. 180°_x pulsu H_A ve H_B vektörlerini x'ekseninin karşısına,

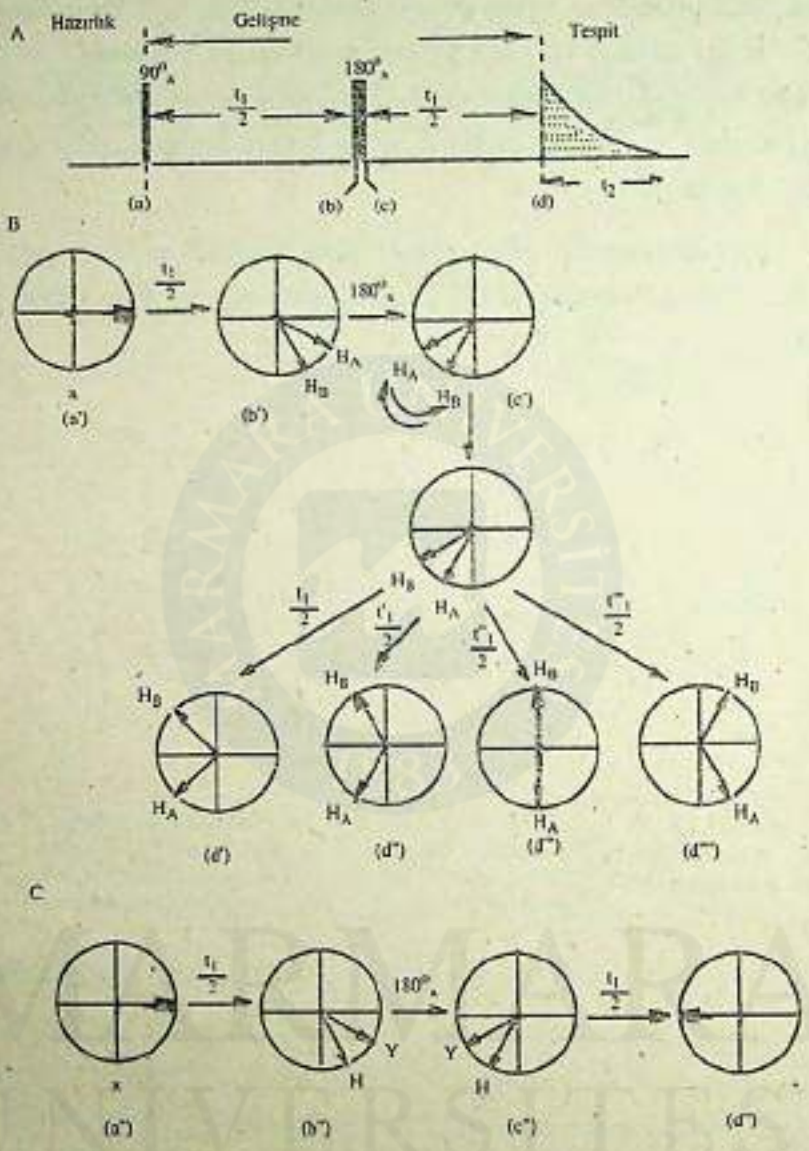
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ayna görüntüleri konumuna çevirir [Şekil 7.16 B, (c')]. Bununla beraber 180°_{x} pulsu her iki vektörü de tekrar etiketler * [(Şekil 7.16 B, (c'_2)], böylece hızlı giden H_B vektörü H_A ' dan uzaklaşmaya devam eder ve t_1 zamanından sonra vektör H_A ,+ πJt_1 fazına sahip olurken vektör H_B ,- πJt fazına sahip olur.

Bu tekrar etiketleme işi seçici olmayan 180° pulsun uygulanması ile olur. Zira homonükleer eşleşmiş bir sistemde bu puls bütün spinleri etkiler.

* Böylece ^1H nükleusunun A bileşeni 180°_{x} pulsundan önce komşu ^1H nükleusunun α - konumu ile eşleşmiş ise 180°_{x} pulsundan sonra bu konumu değiştirerek komşu ^1H-nükleusunun β - konumu ile eşleşir. Aynı çevrim bileşen B için de olur. Bu çevrim ise açısal hızın değişmesine neden olur. Eğer bileşen 180°_{x} pulsundan önce A $\Omega_A/\alpha\Pi$ - (J/2) Larmor frekansı ile dönüyorsa 180°_{x} pulsundan sonra $\Omega_A/2\pi$ + (J/2) Larmor frekans ile dönecektir (ki buda B bileşeninin Larmor frekansı idi). Aynı şekilde bileşen B, A'nın frekansını almış olacaktır. Bu tekrar etiketleme işi A yerine B'yi yazmak veya tersini yapmak demektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.16 (A) 2B J-ayırımlı homonükleer spektroskopide puls sırası (B) ^1H çiftlisine bu puls sırasının etkisi; bu vektör bileşenleri H_A ve H_B olarak adlandırılmıştır. 180°_x pulsu her iki vektörüde X'ekseni karşısına döndürür (c'); aynı zamanda bu vektörlerin Larmor frekansı karşılıklı değişitirilir. Böylece hızlı giden H_B vektörü yavaş giden H_B vektörünün önüne geçer ve bunu takip eden $t_{1/2}$ peryodunda ayrılmaya devam ederler. t_1'in değişik zamanlarında (yani, t_1, t'_1, t_1") vektör H_A ve H_B değişik konumlarda temsil edilmiştir (d', d", d"', d""). Vektör toplamları t_1 ile değişir ve J- modüle edilmiş spektrum elde edilir. (C) 90° pulstan sonra eğer eşleşme yoksa t_1 zamanından sonra vektörler tekrar fokus ederler. Bu da alan homojensizliğini ve kimyasal kayma farkı etkisini ortadan kaldırır.

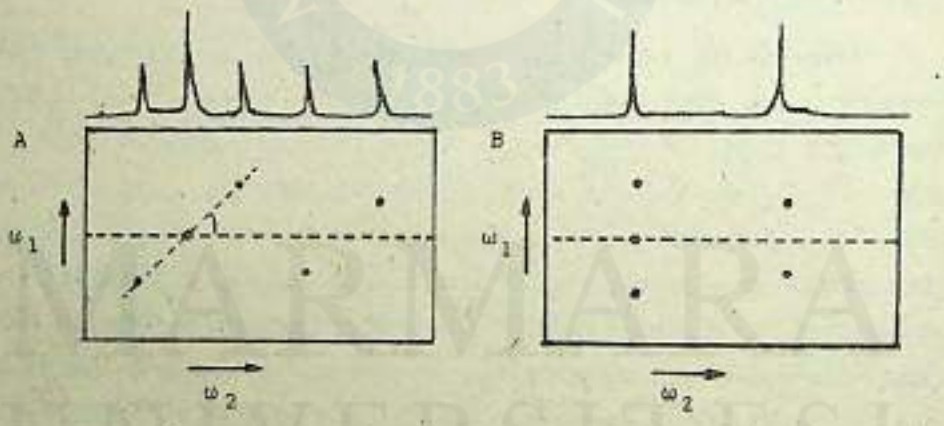
İkinci $t_{1/2}$ peryodunda farklılaşma sadece çoklu bileşeni olan vektörler için geçerlidir. Her spinin kimyasal kayması ile ilgili olan vektörler $t_{1/2}$ peryodunda tekrar fokus ederler, t_1 zamanının sonunda, kimyasal kayma frekansları normal fazlı sinyaller olarak gözükürken (tekliler üçlünün merkez pikleri, vb.) diğer sinyallerin hepsinin fazı yamuk (J- modülasyonu) çıkar.

Şekil 7.16 C'de eğer eşleşme yoksa iki vektörün magnetizasyon sonucu gösterilmektedir. 90°x pulsu vektörleri y'ekseni boyunca uzatır ve bunu takip eden $t_{1/2}$ periyodunda birbirinden ayrılmaya başlarlar, hızlı giden F yavaş giden S'nin önünde gider [Şekil 7.16 C, (b")]. 180°x Pulsu herbirini 180°'e x'ekseni karşısına döndürür [Şekil 7.16 C, (c")]. Spin-spin eşleşmesi ile, eğer bu iki vektör eşleşmemiş ise, Şekil 7.16 B'deki gibi Larmor frekanslarını değiştirmezler ve daha hızlı giden F vektörü daha yavaş giden S vektörünü $t_{1/2}$ peryodunda yakalıyarak spin-yankı sinyalini meydana getirir [Şekil 7.16 C, (d")]. Bu yeniden fokuslama kimyasal kayma ve alan homojensizliğini, 90°x pulsundan sonra t_1 zamanında ortadan kaldırır.

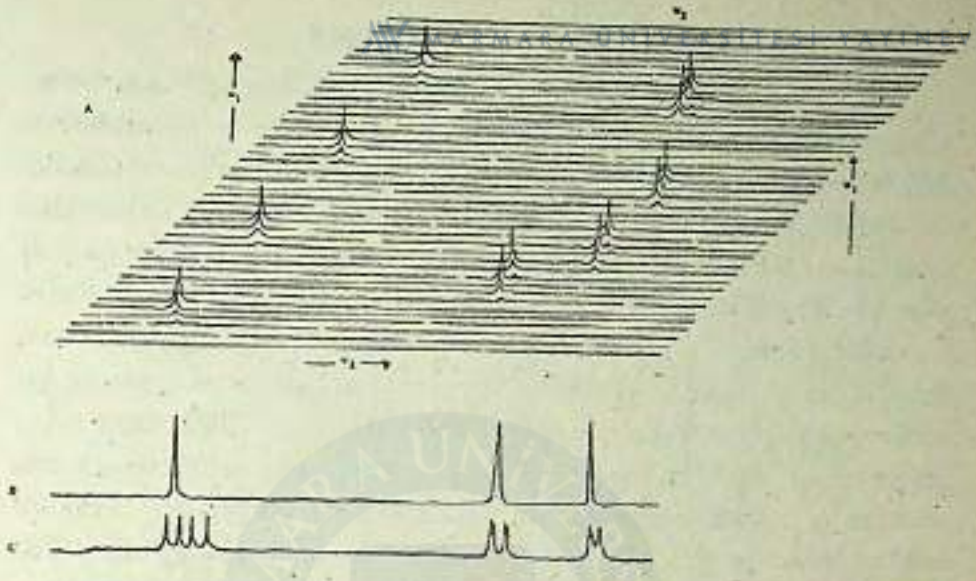
Kimyasal kaymalarla ilgili vektörler ve eşleşme sabitleri ile ilgili vektörler arasındaki davranış farklılıkları sırası ile Şekil 7.16 C ve B'de verilmiştir. Çoklu bileşenler t_1'in fonksiyonu olarak modüle edildiklerinden t_1'in değişen değerlerinde birtakım spektrumlar elde edilir ve değişik t_1 değerlerinde yankının eşleşme modülasyonu kayıt edilir. Burada sezilmesi gereken olay, yankı modülasyonunun sadece homonükleer eşleşmelerde olmasıdır. Çünkü sadece bu durumda seçici olmayan 180° puls her iki nükleusa da uygulanır. Heteronükleer durumda ise diğer nükleus gözlenen nükleus ile eşleştiğinden konumunu döndürmez. Eğer yankı modülasyonu isteniyorsa, o zaman 180° puls her iki nükleusa da uygulanır. Heteronükleer durumda ise diğer nükleus gözlenen nükleus ile eşleşdiğinden konumunu döndürmez. Eğer yankı modülasyonu isteniyorsa, o zaman 180° puls o nükleusa da uygulanmalıdır. FID'ler kayıd edilirken ayrıştırıcı kapalı olduğundan w_2 ekseni hem kimyasal kayma hem de eşleşme bilgisini içerir, w_1 ekseni ise sadece eşleşme sabitini verir. Bu çoklukların 45°'lik açı ile köşegenlere uzanmasını sağlar, doğrultmadan önce w_1 eksenine yansıtılması normal eşleşmiş spektru-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

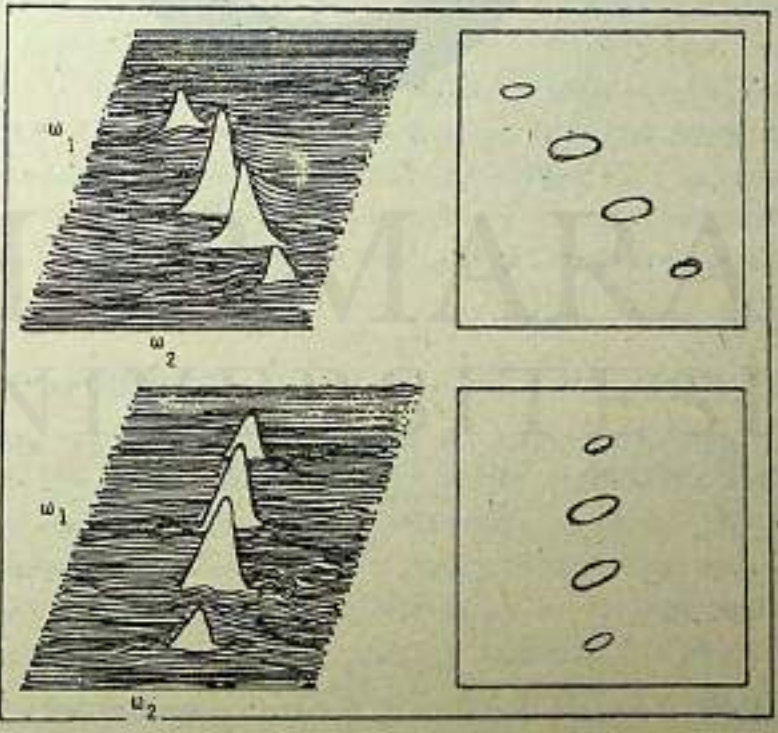
mu verir. Bununla beraber 45°'lik w_1 eksenine yansıtma ise tamamen proton ayrışmış spektrumu verir ki, her bir proton tek bir pik verir. Genellikle bilgisayar ile otomatik düzeltme yapılarak w_1 ekseni sadece eşleşme bilgisini w_2 ekseni ise kimyasal kayma bilgilerini verecek duruma getirilir. Bu, şematik olarak AX_2 spin sistemi için Şekil 7.16A' da, ve vinil asetatın vinil protonları için Şekil 7.16B' de verilmiştir. Homonükleer 2B J-ayrımlı spektruma örnek olarak etanolun metilen protonları verilmiştir (Şekil 7.17). Burada tekrar w_1 eksenine göre çoklular 45° lik açı ile eğik bir şekilde verilmiştir fakat gerekli bilgisayar düzeltmesi yapılarak w_1 ekseni boyunca hiç kimyasal kayma bilgisi bulunulmayacak hale getirilmiştir. Şekil 7.17'nin sağ tarafında ise bunlara karşılık gelen tepe grafikleri verilmiştir. Genellikle çakışan ve birbirine yakın olan piklerin bu şekilde gösterimi daha çok açıklayıcıdır.



Şekil 7.16 A AX_2 spin sisteminin J-ayırımlı 2B homonükleer spektrumu: (A) Normal (B) 45°'lik eğimden sonra



Şekil 7.16 B (A) Vinil asetatın vinil protonlarının homonükleer 2B J-ayrımlı spektrumu. (B) w_1 eksenine 45° yansıtılma proton ayrışmış spektrumu verir. (C) w_1 yönünde (yani dikey) yansıtma proton eşleşmiş spektrumu verir.



Şekil 7.17 Etanolun metilen grubunun homonükleer 2B J-ayrımlı ^1H spektrumu. (solda) Yığın grafiği ve (sağda) tepe grafiği. (Aşağıda) Bunların 45° döndürülmesi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7.2 2B Kayma Bağdaşmış Spektroskopisi

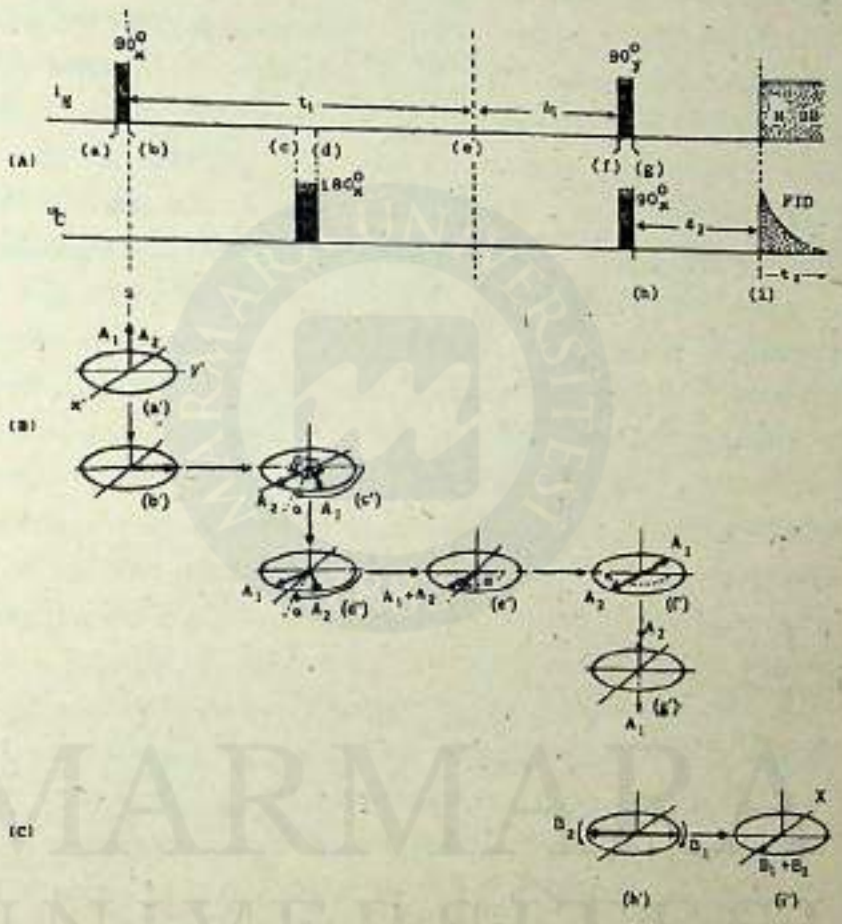
Buraya kadar olan tartışmalarımızda kimyasal kaymaları eşleşme sabitlerinden ayırarak her bir karbonun (veya protonun) çokluklarının tespit edilebilmelerini görmüştük. Karmaşık bir molekülde ise sıklıkla hangi protonun diğer hangi protonlarla veya karbonlarla eşleştiğinin bilinmesi arzulanır. Bu geçmişte spin-spin ayrıştırması ile yapılırdı. Fakat bu işlem her bir proton için ayrı ayrı yapılabildiğinden bu metod oldukça yorucudur. Bunun ötesinde ayrıştırılması istenen protona çok yakın diğer protonlar bulunuyorsa, seçimli olarak gözlenen bir protonun ayrıştırılması çok zordur. Bu durumdan genellikle diğer yakın protonlar da etkilenir. İki boyutlu kayma bağdaşmış spektroskopisinin icadı bu kimyasal bağdaşmaları mümkün hale getirmiştir. Aynı tip nükleusların örneğin protonların birbiri ile olan bağdaşmaları (2B-homonükleer kayma bağdaşmış spektroskopisi) veya farklı nükleusların örneğin karbonlarla eşleşmiş protonların (2B - heteronükleer kayma bağdaşmış spektroskopisi) incelenmesi olanağı ortaya çıkmıştır. Spektrumlar 2B grafiğin iki ekseninde çapraz pikler ise grafikte bu iki nükleusun çakıştıkları noktada gözükürler. Puls sırası daha önce iki boyutlu spektrumları elde etmek için kullanılan çapraz-polarlaşma olayını kullanır. Maudsley ve Ernst tarafından keşfedilen bu olay farklı giromagnetik orana sahip nükleuslar arasındaki polarizasyon transferini mümkün hale getirmiştir. Örneğin $^{1}H'$ dan magnetizasyon ^{13}C nükleusuna transfer edilirse, ^{13}C sinyalinin gücü proton spin popülasyonu ile tespit edildiğinden duyarlılıkta önemli bir artış olacaktır.

7.2.1 Heteronükleer Kayma Bağdaşmış 2 B-NMR Spekrumu

Daha önce tartışılan 2B - J - ayırımlı heteronükleer spektrumu C-H eşleşme sabitinin frekansı, $^{1}J_{CH}$ ile modüle edilmiş ^{13}C sinyalinin meydana getirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan 2B kayma bağdaşmiş heteronükleer spektrumlarda bileşikteki ^{13}C sinyalleri, karbon atomlarının bağlı olduğu protonların Larmor frekansları (yani kimyasal kaymaları) ile modüle edilmiştir.

Heteronükleer 2B - kayma bağdaşmış spektroskopisinde kulanılan temel puls sırası ve bunların ^{1}H ve ^{13}C magnetizasyon vektörlerine olan etkileri Şekil 7.18'de verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.18 Heteronükleer 2B - kayma- bağdaşmış deneylerin (A) puls sırası ve vektör diyagramları (B,C). CH grubunda ^1H nükleusu için A_1 ve A_2 magnetizasyon çiftli vektörlerini temsil etmektedir. ^{13}C sinyalinin faz modülasyonu α - açısına bağımlıdır.

Deneysel olarak kayma bağdaşmış spektroskopisi, "karışma zamanı" diye bilinen ek bir zaman periyoduna gereksinim vardır ki bu da

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

tespit peryodu ile gelişme peryodu arasına yerleştirilmiştir. Örnek için ^{13}C-^{1}H gibi iki spin sistemini alalım. 90° proton pulsunun uygulanması proton magnetizasyonunu eğerek y'ekseni boyunca uzatır [Şekil 7.18(b')]. Burada proton magnetizasyonunun iki değişik bileşenden meydana geldiğini düşünmek gerekir, bunlardan biri ^{13}C nükleusunun α spin konumuna bağlı olan (A_1) diğeri ise β-spin konumuna bağlı olan (A_2) protonudur. Bunu takip eden 1/2 t_1 zaman aralığında iki magnetizasyon vektörü birbirinden ayrılır ve y ekseninden değişik açısal hızlarda preses ederler* [Şekil 7.18 (c')]. A_1 ve A_2 vektörleri arasındaki açılma açısı θ eşleşme sabitinin mutlak değeri ile tespit edilirken, α açısı (y ekseni ile vektörlerin ortalama değeri arasındaki açıyı gösterir) protonların kimyasal kayması ile tespit edilir. 180° ^{13}C pulsu ^{13}C atomlarını ters çevirirken, A_1 ve A_2 vektörlerinin dönme frekanslarının (spin etiketlerinin) karşılıklı değişmelerine neden olarak [Şekil 7.18 (d')], bunu takip eden 1/2' t_1 periyodunda, birbirlerinden ayrılma yerine t_1, peryodunun sonunda tekrar birleşirler [Şekil 7.18 (e')]. Bu durumda α-açısı kimyasal kayma bilgisini içerir. t_1 Boyutunda, bu birleşme ile proton-karbon yarılmaları bastırılırken, sinyal eldesi sırasında proton gürültü ayrıştırması ile t_2 boyutunda yarılmalar bastırılır. Değişken t_1 gelişme zamanını sabit karışma zamanı Δ takip eder, bu da α-faz açısında içerilen proton kimyasal kayma bilgisi ^{13}C-magnetizasyonuna transfer edilmiş olur. Karışma zamanının süresi o şekilde ayarlanmıştır ki, ortalama CH eşleşme sabiti J'ye eşittir. $\Delta_1 = 1/(2J)$ zamanından sonra iki vektör y eksenlerinde zıt yönlerde uzanmış olarak bulunur (yani açı θ = 180°). İkinci 90°_y "karışma" veya proton polarizasyon pulsu magnetizasyonu protonlardan eşleştikleri ^{13}C nükleuslarına transfer ederek, ^{13}C sinyallerinin önemli ölçüde kuvvetlenmelerini sağlar. 90°_y Pulsu + y ' ekseni boyunca uzanmış bulunan bu bileşenleri + z eksenine döndürür.

---

* 180° ^{13}C pulsunun uygulanmasından önce gelişme zamanının herhangi bir zamanında birbirinden uzaklaşan vektörler arasındaki açı $(\Omega_0 + \pi J)\,t$ ve $(\Omega_0 - \pi J)t$ olarak belirlenir. Burada Ω protonların kimyasal kayma frekansıdır.

Protonların polarizasyonu aynı anda ^{13}C nükleuslarının da polarlaşmalarına neden olur ve ^{13}C nükleusuna uygulanan 90°_{y} pulsu bu magnetizasyonun y ekseni boyunca uzanmasına neden olur [Şekil 7.18 (h')]. Bunu takip eden $\Delta_2 = 1/(2J)$ gecikmesinde, ^{13}C vektörleri tekrar fokus ederler ve eğer tespit sırasında proton ayrıştırması uygulanırsa sadece tekli olarak kayıt edilirler. Δ_1 ve Δ_2 diye sunulan bu iki gecikme zamanının değerleri, birbirlerini yok etmemeleri için, aralarındaki göreceli faz dönmelerinin 180° olması için hesap edilir. Ölçülen sinyal şiddeti protonların Larmor frekansına (ve böylece kimyasal kaymalarına) bağlıdır. Böylece gelişme zamanı t_1 değiştirildiğinde, bunlara karşılık gelen sinyal şiddetleri de (genlik modülasyonu) eşleşmeye bağlı değil (2B - J - ayrımlı spektrumlardaki gibi) fakat diğer nükleusun kimyasal kaymasına bağlıdır. ^{13}C sinyalinin genliği t_1'in değişimi ve proton kimyasal kayma frekansı ile modüle edilmiştir. İlk seri Fourier transformu protonların eşleştiği karbonların bu protonların rezonans frekansları ile modüle edilmiş spektral serilerini verir.

$$S(t_1, t_2) \xrightarrow{F.T.(t_2)} S(t_1, \delta_c)$$

İlk gecikme Δ_1 CH_n sistemi için 1/(2J) değerine optimize edilir. Sadece CH için Δ_2 değeri 1/(2J) değerine ayarlanır, ve CH_3, CH_2, CH grupları içinse 1/(4J)' de tutulur. Çok sayıda t_1'in değişik değerlerinde spektrumlar kayıt edilir. Bunlar veri matriksi olarak düzenlenir ve bunların ikinci Fourier transformu ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymaları arasında bağdaşımları gösteren 2 B grafikleri verir.

$$S(t_1, \delta_c) \xrightarrow{F.Ç.(t_1)} (\delta_H, \delta_c)$$

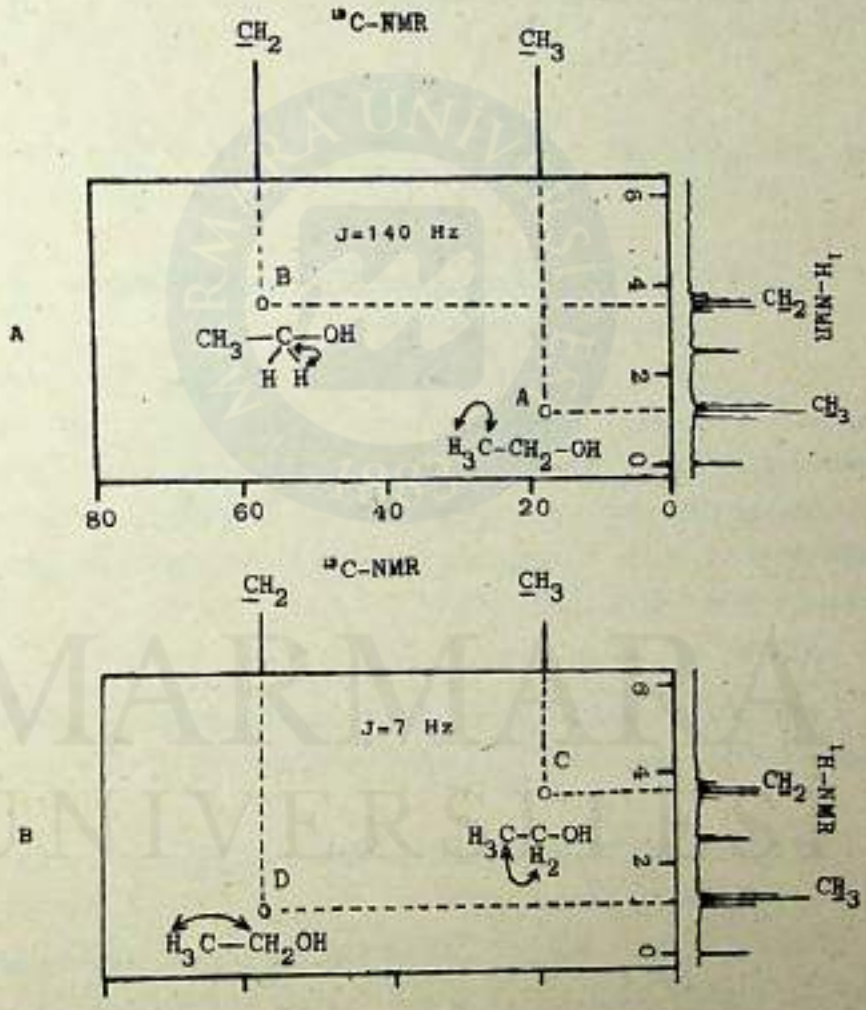
Eşleşme değerinin sabiti J_{CH} deneyin en sonunu belirlediğinden, kayıt edilebilen ana iki tip 2B - heteronükleer kayma bağdaşımlı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

spektrum vardır. Eğer değer 125 ile 140 Hz arası ayarlanırsa sp^3 veya sp^2 hibritleşmiş atom nükleuslarının protonla bir bağlık eşleşmiş olanları gözlenir. Bu iki boyutlu tepe grafiğinde, çapraz piklerden hangi protonun (^{1}H-NMR bir eksende çizilmiştir) hangi ^{13}C nükleusu ile (^{13}C-NMR diğer eksende çizilmiştir) eşleştiği tespit edilir. Eğer J_{CH} değeri 5-0 Hz'e ayarlanırsa (iki veya üç bağ ile ayrılmış nükleusların J_{CH}'sına karşılık gelir), o zaman ^{1}H-NMR spektrumundaki protonlar ile ^{13}C-NMR spektrumundaki karbonlar arasındaki uzun mesafeli eşleşmeler, bunlara karşılık gelen çapraz piklerin varlığından 2B - NMR spektrumunda tespit edilir. Bu etil alkolün 2B - NMR spektrumunda Şekil 7.19'da gösterilmiştir. Şekil 7.19 A'da J_{CH} değeri 140 Hz' e ayalanmıştır. Yatay eksen üzerindeki iki pik CH_3 ve CH_2 gruplarının ^{13}C kimyasal kaymalarıdır, dikey eksen ise ^{1}H-NMR spektrumunu içerir. İkinci çapraz pik B, ise metilen karbon atomu ile metilen protonları arasında bir bağlık bir bağdaşımın olduğunu göstermektedir. Etanolun ikinci 2B heteronükleer kimyasal bağdaşma spektrumunda (Şekil 7.19 B) J'nin değeri 7 Hz'e ayarlanarak sadece uzun mesafeli eşleşmelerin gözükmesi sağlanmıştır. Çapraz pik C , bu durumda metil karbonu ile metil protonları arasında uzun mesafeli bir eşleşmenin olduğunu göstermektedir.

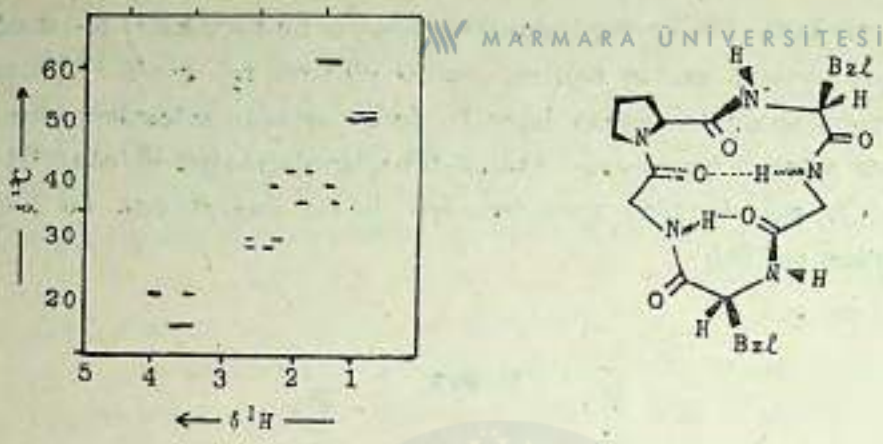
Heteronükleer kayma - bağdaşmış 2B-NMR spektrumuna örnek olarak halkalı bir peptid olan siklo [Pro-Phe-Gly-Phe-Gly] Şekil 7.20'de verilmiştir. Proton kimyasal kaymaları (0-5 ppm) yatay eksende, ^{13}C-kimyasal kayması ise (20-70 ppm) dikey eksende görülmektedir. Çapraz pikler ise hangi protonun hangi karbon ile eşleşmiş bulunduğunu göstermektedir. Buna seçenek olarak eski 1B işleminde CH bağlantılarının bulunması için bir seri seçimli ^{1}H-ayrıştırılmış ^{13}C-NMR spektrumlarının kayıt edilmesi gerekmekteydi. Bu metod protonların birbirlerine yakın kimyasal kaymaları olmasından dolayı kullanışsızdı. Sıklıkla, birbirine yakın bulunan protonları etkilemeden istenilen protonu ışınlandırmak mümkün olmadığından proton ayrıştırılmış ^{13}C-NMR spektrumunda karışıklıklar ortaya çıkmaktadır. Bunun ötesinde eğer bütün C-H bağlantıları tespit edilmek isteniyorsa, karmaşık büyük moleküller için bunun çok büyük bir zahmet olacağı da açıktır. Yukarıda

tanımlanan 2B- kayma bağdaşımlı deneyde bu daha kolay tespit edilir, zira çakışan proton bölgesi, çapraz piklerin çok geniş ^{13}C kayma bölgesine yayılmasından dolayı bu durum ortadan kaldırılmış olur. Bunun ötesinde bir deneyde bütün C-H bağlantıları tespit edilirken ^{1}H 'dan ^{13}C'e polarizasyon transferinden dolayı duyarlılıkta da kazanç sağlanmış olur.



Şekil 7.19 (A) Etil alkol için bir bağlık heteronükleer grafik (J 140 Hz'e ayarlanmıştır). (B) Etil alkolün uzun mesafe heteronükleer bağdaşımlı grafiği (J 7 Hz'e ayarlanmıştır)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.20 Siklik peptid siklo (Pro-Phe-Gly-Phe-Gly)'nin heteronükleer kayma bağdaşmış 2B - NMR spektrumu

7.2.1.1 Yarı Seçimli Tekrar Fokuslu Heteronükleer Kayma Bağdaşma Spektroskopisi.

Yarı seçimli tekrar fokuslanma son zamanlarda proton ayrıştırılmış proton spektrumlarının tespiti için heteronükleer spektroskopide kullanılmaya başlanmıştır. Proton-proton eşleşmelerinin karmaşıklığından etkilenmeden heteronükleer eşleşmeler tespit edilir spektrumda hassaslık ve (rezülüsyona) ayrıca katkıda bulunur. Burada kullanılan puls sırası şu şekildedir.

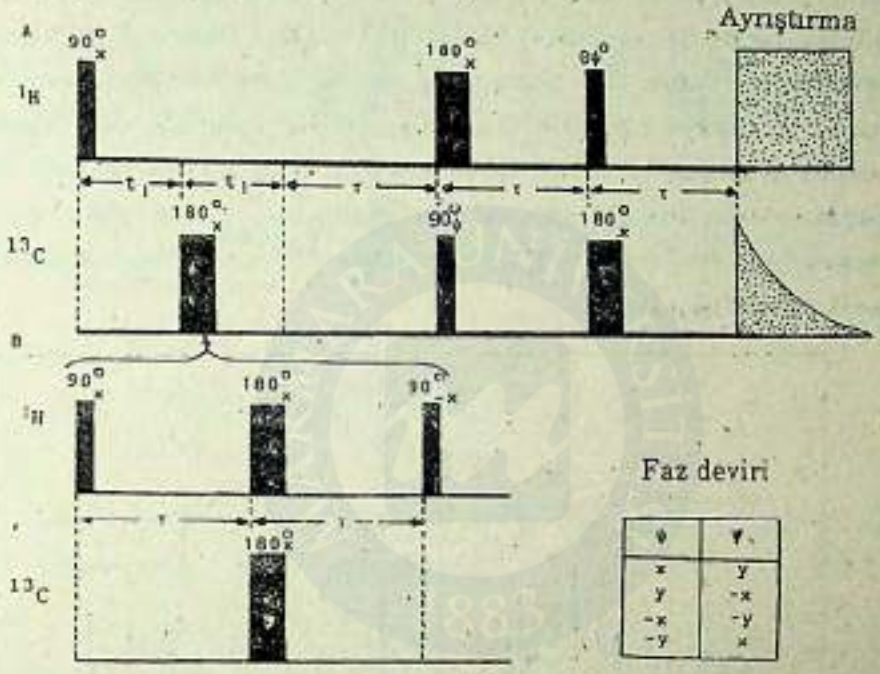
$90° (^1H) - \tau - 180° (^1H) - 180° (X) - \tau - 90° (^1H)$

Burada X heteronükleusudur. Bu işlem heteronükleus ile direkt eşleşmiş bulunan potonların seçimli fokus etmesini sağlar.

7.2.1.2 2B - DEPT Heteronükleer Kayma Bağdaşma Spektroskopisi

DEPT puls sırası, bu sırada son olarak ^1H pulsunun dönme açısı θ'ya CH, CH_2 ve CH_3 gruplarının ^{13}C - [^1H] sinyal intensitelerinin bağımlı olma gerçeğine dayanır. Bu metod için kulanılan puls sırası Şekil 7.21 A ve 7.21 B'de verilmiştir. 2B DEPT ^1H - ^{13}C bağdaşma haritaları (a) bütün protonu olan karbonlar, (b) CH grupları (c) sadece CH_2 grupları ve (d) CH_3 grupları için Şekil 7.22 (A-D)' de verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



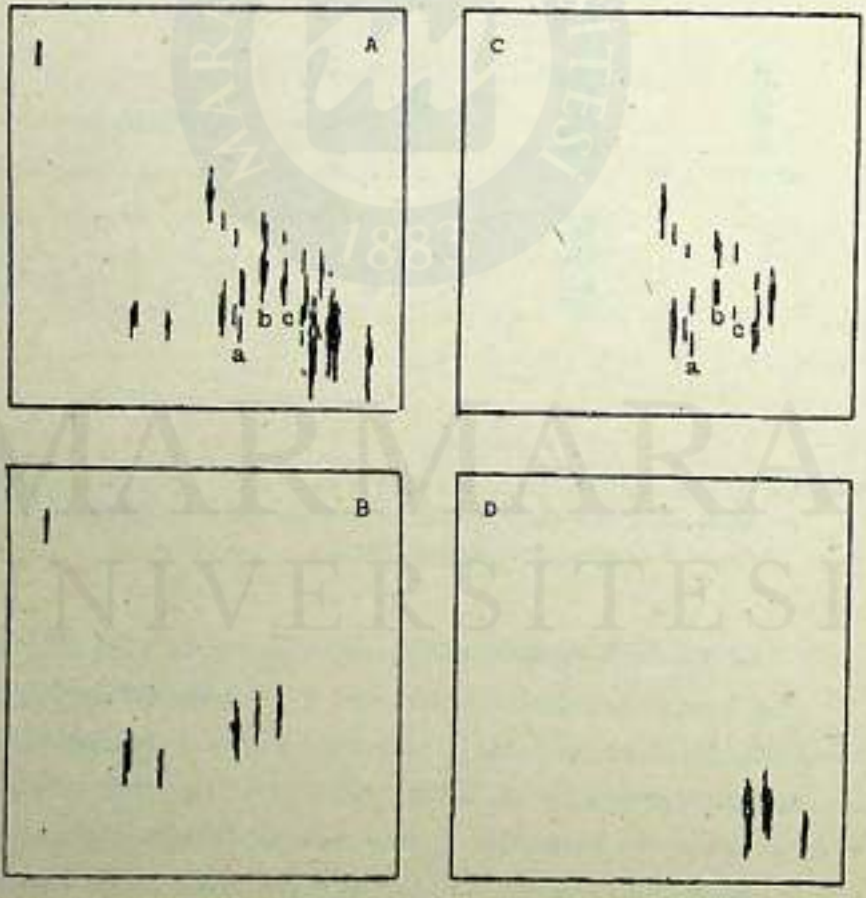
Şekil 7.21 (A) 2B DEPT heteronükleer COSY deneyi için puls sırası. (B) gelişme peryodunun merkezinde 180° ^{13}C pulsunun yerine konan bu puls sırası ile ^{1}H-^{1}H arasındaki zayıf eşleşmeler yok edilebilir.

7.2.1.3 X COR Spektrumları.

Son iyileştirmelerden biri de 2B-heteronükleer bağdaşmış spektroskopide proton homonükleer eşleşmelerini ortadan kaldırarak hassaslığın artırılmasını sağlayan seçimli proton çevirim puls sırasıdır ve bu da ^{1}H ve ^{13}C kimyasal kaymaları arasındaki bağdaşımların daha kolay bulunmasını sağlar. Bu amaç için kullanılan XCOR puls sırası Şekil 7.23'te verilmiştir. Gecikme zamanı D_1'den sonra, uygulanan 90°_{x} pulsu protonların dengeye gelmesini sağlar. Bunu takip eden D_2/2 gecik-

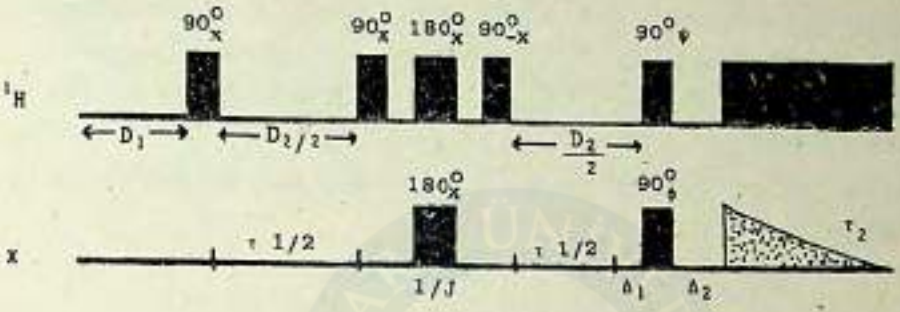
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

me zamanında proton magnatizasyonu gelişmeye bırakılır. Bu noktada seçimli proton çevrim puls sırasının uygulanması 90°_{x} - 1/(2J) - 180°x - 1/(2J) - 90°_{x} ile protonlar ayrıştırılır. Bu sıra ^{13}C atomlarına bağlı olmayan protonlar için uygulanan 180° 'pulsunun uygulanmasına eşdeğerdir. 180° proton pulsu olarak, 180° 'lik bir puls aynı zamanda ^{13}C nükleuslarına da uygulanır. Bu ^{13}C nükleuslarının spin konumlarının çevrilmesine neden olur. Bunu takip eden $D_2/2$ gecikmesinde, protonlar tekrar gelişmeye bırakılır. D_3 ve D_4 gecikme zamanlarının değeri o şekilde ayarlanır ki büyük C-H bir bağlık eşleşmelerin yanında daha küçük ve uzun mesafeli eşleşmelerde tespit edilir. Sonra küçük ve uzun mesafeli eşleşmeler de tespit edilir. Sonra FID, proton ayrıştırıcı aktif bırakılarak tespit edilir.



Şekil 7.22 Kolesterolun ^{1}H-^{13}C-COSY spektrumu (A) Bütün CH, CH_2 ve CH_3 grupları (B) sadece CH; (C) sadece CH_2; (D) sadece CH_3 grupları

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



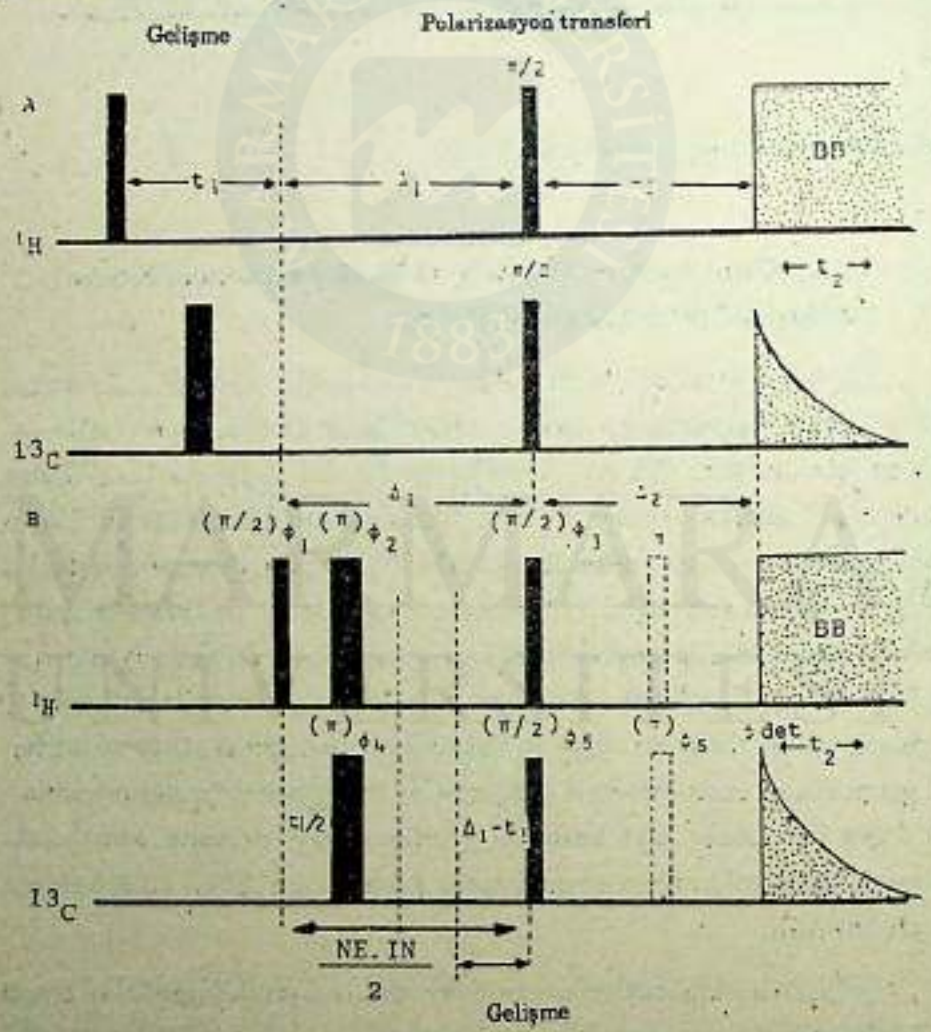
Şekil 7.23 X COR deneyi için puls sırası diyagramı

7.2.1.4 Uzun Mesafe Eşleşme Yolu İle Heteronükleer Kayma Bağdaşma Spektroskopisi (COLOC).

Karbonil gruplarının tanımlanabilmesi için yeni bir puls dizisi, küçük proton-karbon uzun mesafe eşleşmelerinin kullanımına bağlı olarak geliştirilmiştir. Bu da "Correlation Spectroscopy via Long-Range Couplings" sözcüklerinden COLOC olarak kısaltılmıştır. Şekil 7.24 A daki geleneksel heteronükleer kayma bağdaşma deneyinden farkı, gelişme zamanının birinci gecikme zamanı Δ_1 de yer almasıdır (Şekil 7.24 B). Bu da proton transvers relaksasyon zamanı, T_2 nin $t_1 + \Delta_1$ ' den sadece Δ_1'e düşmesine neden olacak ve alan homojensizliğinin t_1 süresine tekrar fokus etmesini sağlayacaktır. Örneğin peptitlerde karbonil gruplarının uzun mesafeli eşleşmeleri, amino asitlerin NH protonları ile diğer bir amino asit karbonil grubunun α - protonu arasındaki eşleşme, karbonil karbonlarının çapraz piklerinden (Şekil 7.25) kolayca tespit edilebilir.

Değişik amino asitler arasındaki spektroskopik bağıntılar tespit edilerek, eğer α-proton ve NH sinyali yeterli derecede ayrılmış ise amino asit sırası da tespit edilebilir. Şekil 7.26'da COLOC puls sırası ile elde

edilmiş siklo (-Pro-Phe-D-Trp-Lys-Thr-Gly)'in spektrumu verilmiştir. Karbonil karbon sinyaleri dikey eksende uzanırken peptidin ^{1}H-NMR spektrumu yatay eksende uzanır. Eğer Lysin karbonil karbonuna karşılık gelen noktaya doğru çizilmiş yatay hayali bir çizgiye bakarsak burada iki çapraz pik göze çarpar T (NH bölgesinde) ve K (kabonil karbonuna α-durumunda olan karbona bağlanmış H atomu bölgesi). Çapraz pik K, Lysinin α CH grubuna karşılık gelirken (yukarıdaki COSY diyagramından protonların belirlenmesine bakın) çapraz pik T threonin NH sinyaline kaşılık gelir. Bu diyagramdan Lysinin threonine bağlı olduğu çıkar. Diğer amino asitler arasındaki bağlantılar aynı şekilde analiz edilir.

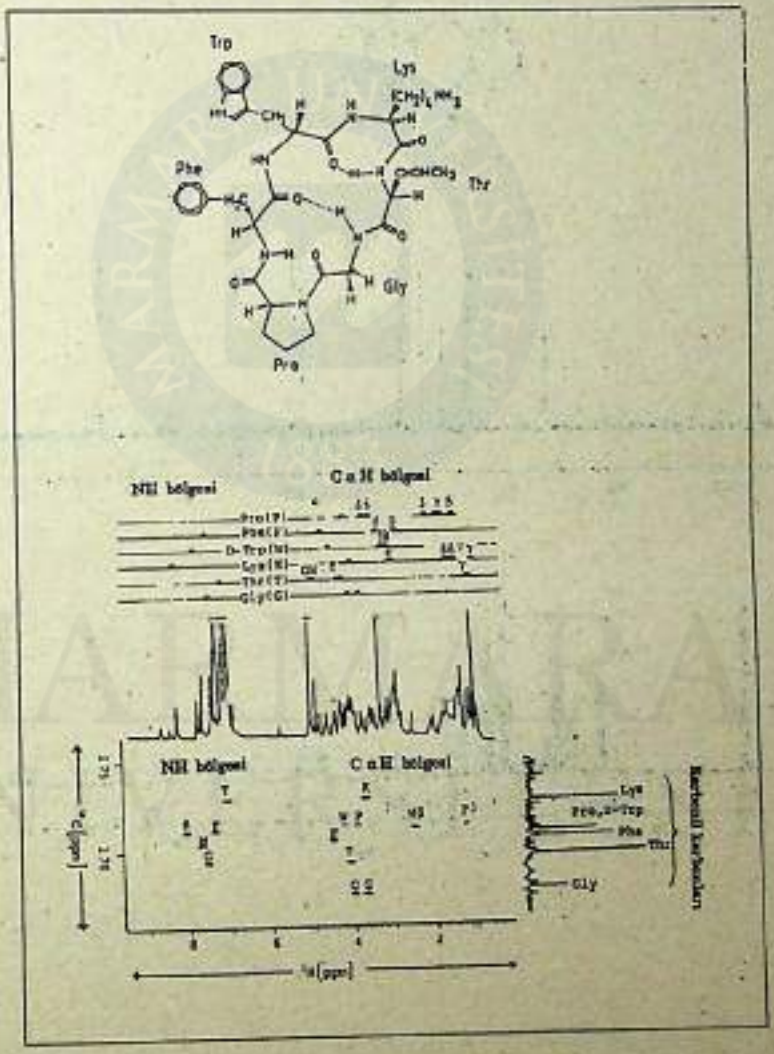


Şekil 7.24 Heteronükleer kayma bağdaşımlı deneyin puls sırası (A) normal mod (B) Homonükleer geniş-bant ayrıştırılmasının uygulanması (COLOC)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.25 COLOC puls sırası uzun mesafeli eşleşmelerin (Örneğin peptitlerin karbonil grubunun çaprazındaki NH ve CH proton arasındaki) tespitini sağlar.

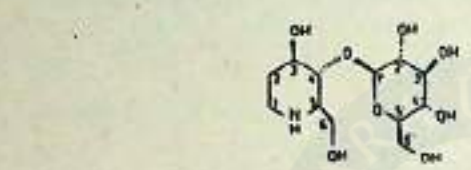


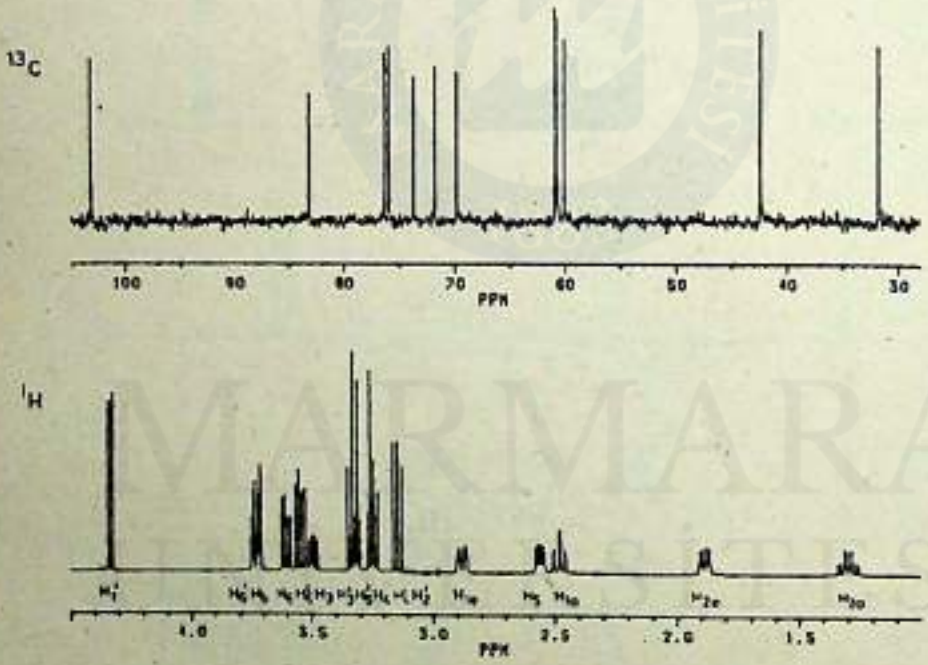
Şekil 7.26 Siklo (-Pro-Phe-D-Trp-Lys-Thr-Gly-)'nin karbonil karbon atomlarının H, C-COSY spektrumunun COLOC puls sırası ile elde edilmesi. Karbonil karbonları dikey eksende gösterilirken peptidlerdeki değişik amino asitlerin trans izomerinin 1H-NMR yorumu yukarıda gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Heteronükleer 2B- kayma bağdaşımlı NMR spektrumlarına diğer bazı önemli örnekler:

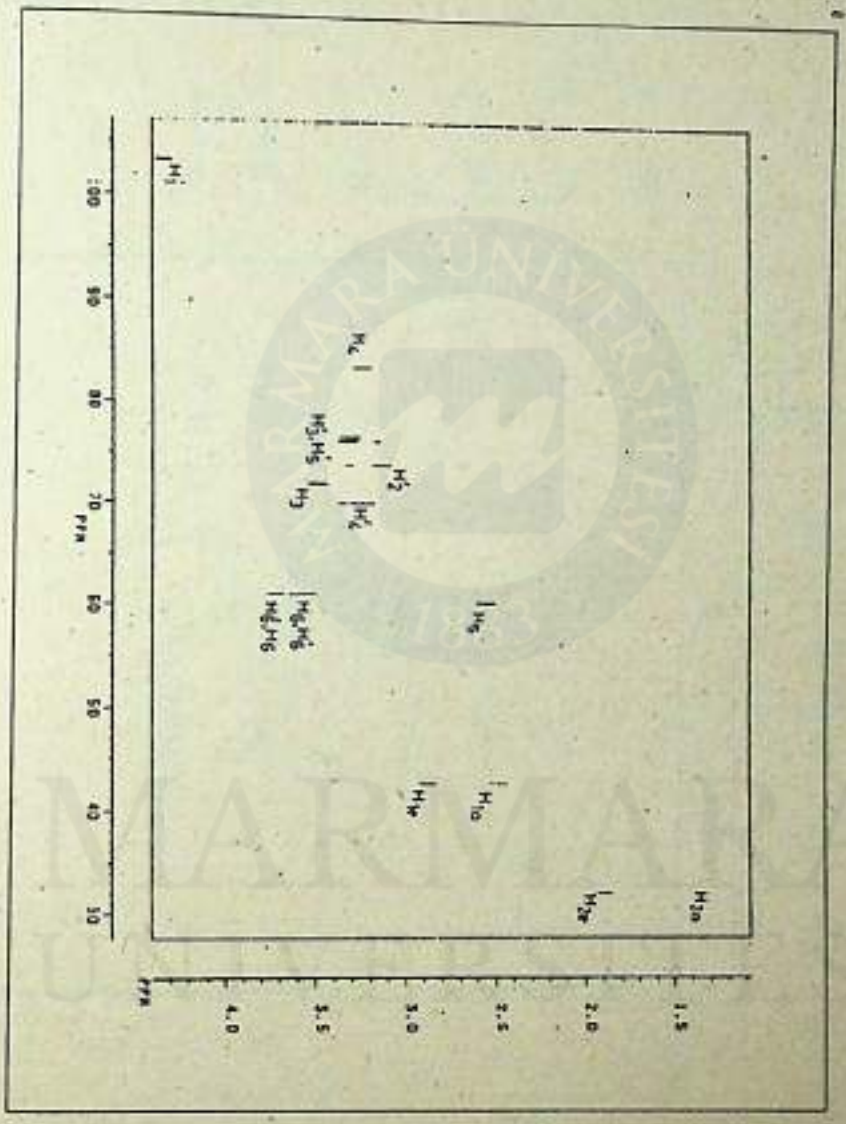
ÖRNEK 1





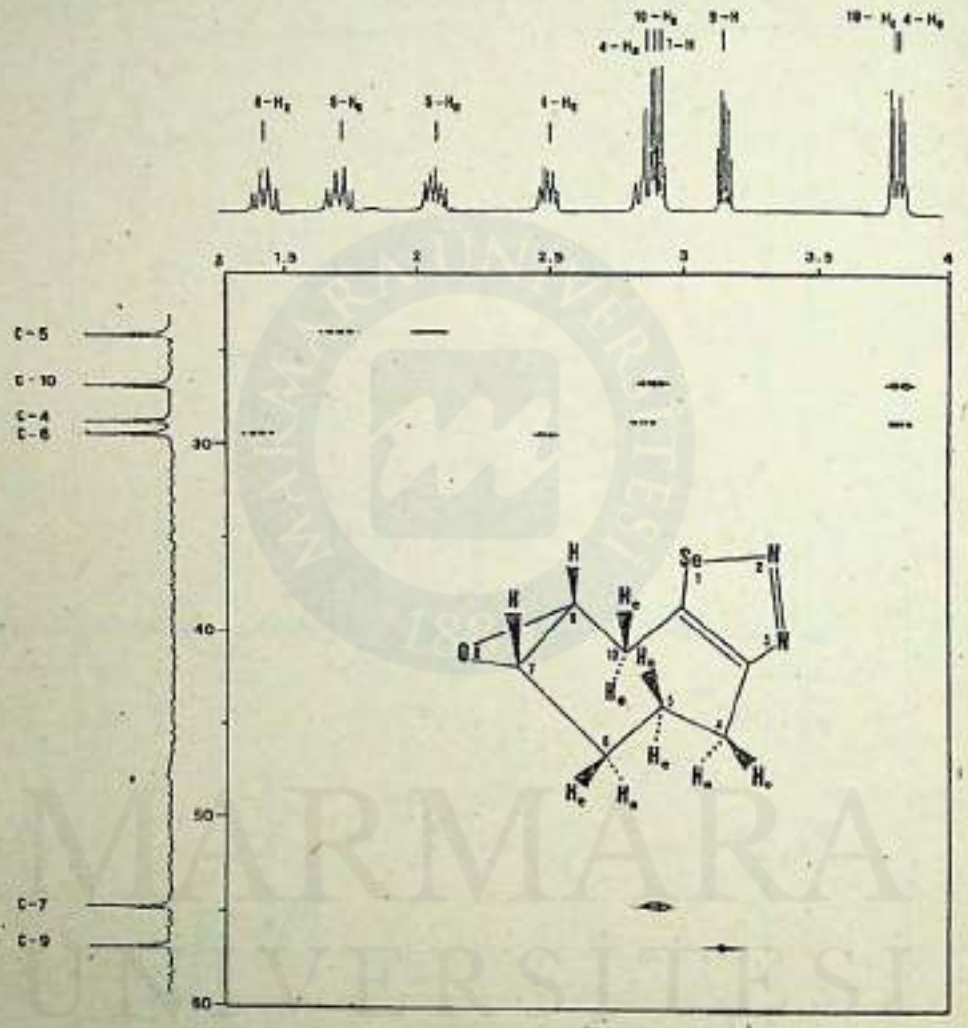
Bileşiğin ^{1}H ve ^{13}C spektrumları yukarıda, heteronükleer COSY spektrumu ise, aşağıda verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



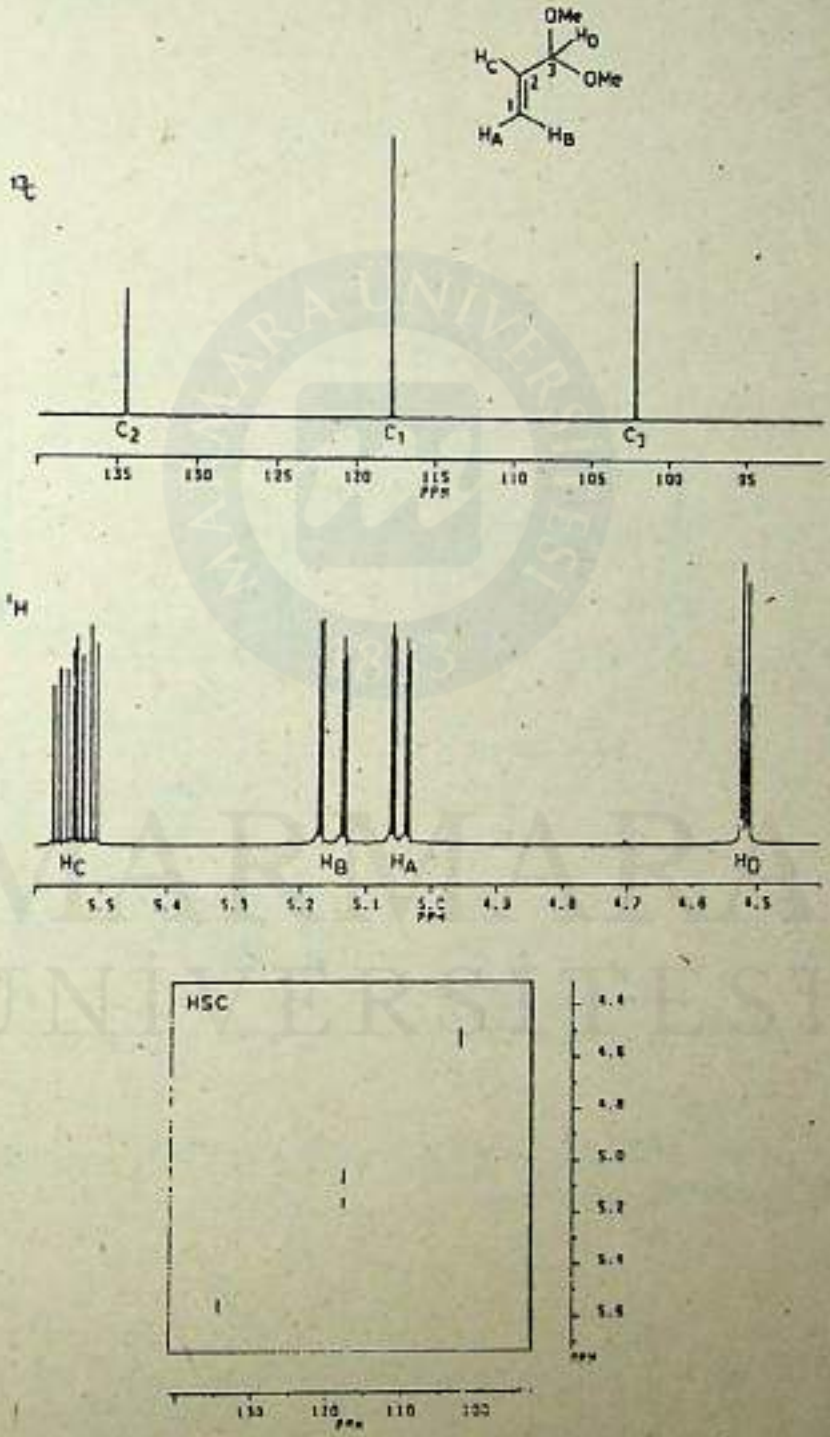
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK 2 Bileşiğin heteronükleer COSY spektrumu aşağıda verilmiştir.



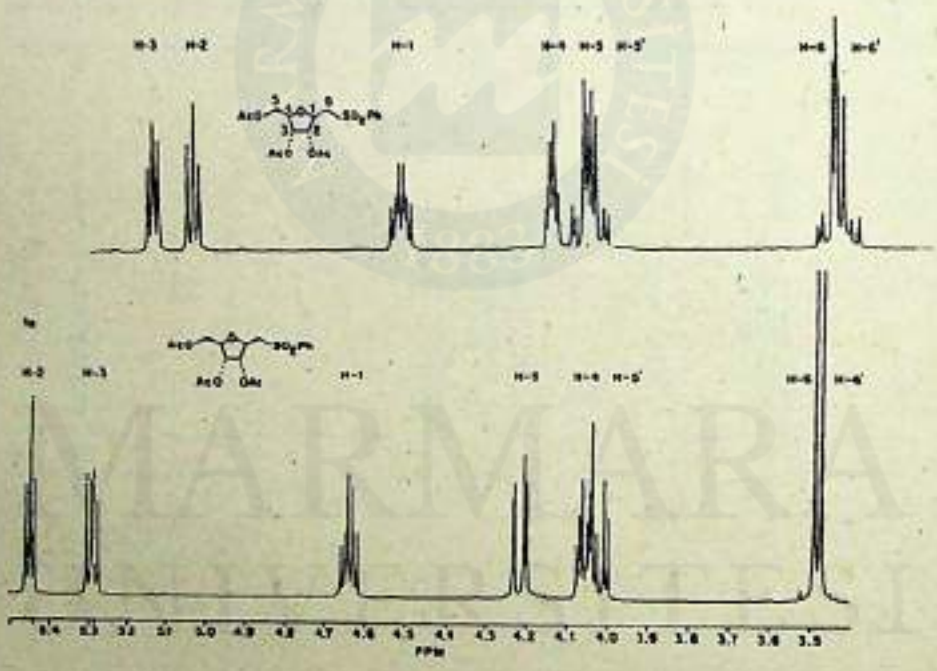
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK 3 Bileşiğin ^{13}C; ^{1}H ve heteronükleer spektrumları aşağıda verilmiştir.



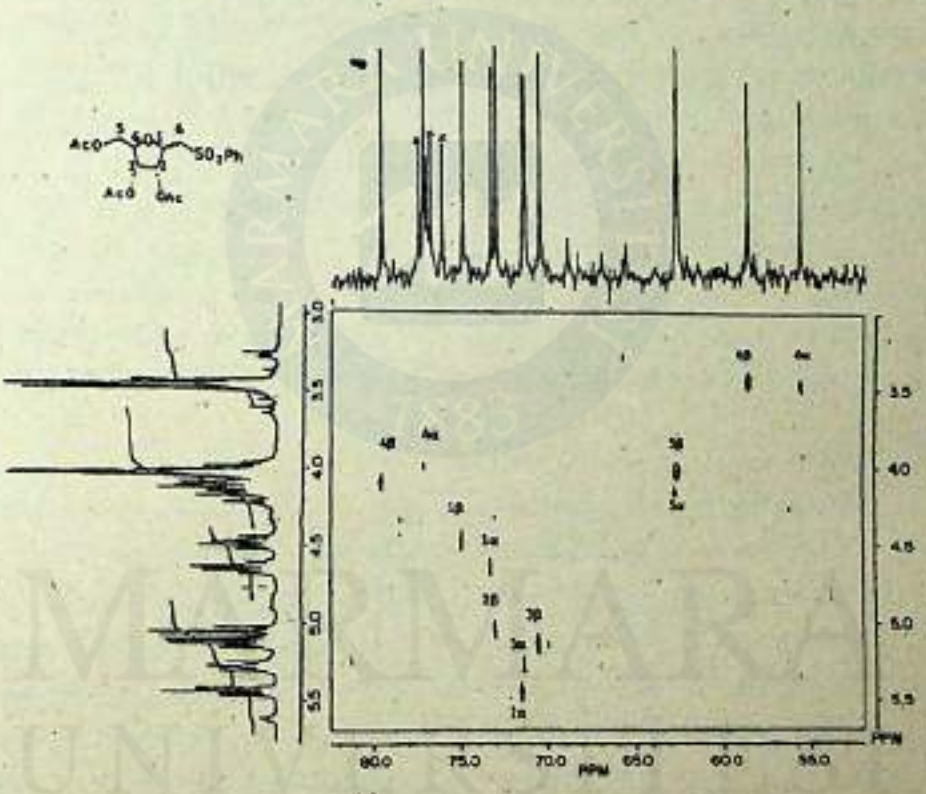
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK 4



Yukarıda bileşiğin 0,002 M derişimde ve $CDCl_3$ içerisinde 400 MHz' lik ^{1}H-NMR spektrumları

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



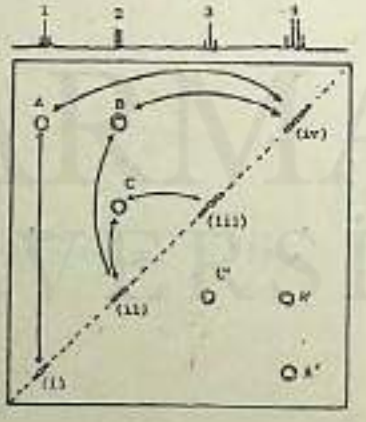
Yukarıda bieşiğin heteronükleer kayma bağdaşmış spekrumları (α ve β anomerlerinin karışımı kullanılmıştır).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7.2.2 Homonükleer Kayma Bağdaşmış 2B - NMR Spektrumları

7.2.2.1 COSY (Corelated Spectroscopy) Spektumları

Homonükleer kayma bağdaşmış 2B-NMR spektrumlarında eşleşme girişimleri bileşiğin aynı tip nükleusları arasında iki boyutlu tepecik grafikleri şeklinde kayıt edilir. 45° Köşegen üzerinde gözüken tepe grafikleri normal 1B-NMR spektrumuna karşılık gelirken, köşegenden ilerde çıkan tepe grafikleri nükleuslar arasındaki eşleşmeleri gösterir. Köşegenin üst son noktası yüksek alan bölgesini temsil ederken alçak sol köşe ise düşük alanı gösterir. Hangi protonun hangi protonla eşleşmiş olduğunu bulmak için köşegenden uzakta bulunan tepe noktalarından iki tane, bu tepeler köşe olmak kaydı ile birbirine 90° olan çizgi çizilir. Bu çizgilerin köşegeni kestiği noktalar eşleşen protonları verir. Buna bir örnek olarak Şekil 7.27 verilmiştir. Yatay eksende çizilmiş bulunan NMR spekrumu dört ana piki göstermektedir 1, 2, 3 ve 4. Köşegen çizgisi (i), (ii), (iii) ve (iv) diye gösterilen bu dört tepe noktasından geçmektedir. A, B ve C diye gösterilen üç tane de çapraz pikler vardır. Eğer A' dan iki tane dik çizgi çizilirse dikey olan (i) noktasını, yatay olan



Şekil 7.27 COSY Spektrumuna bir örnek. Köşegen üzerindeki pikler normal 1B spektrumuna karşılık gelirken, çapraz A, B ve C pikleri proton-proton bağlantılarını verir.

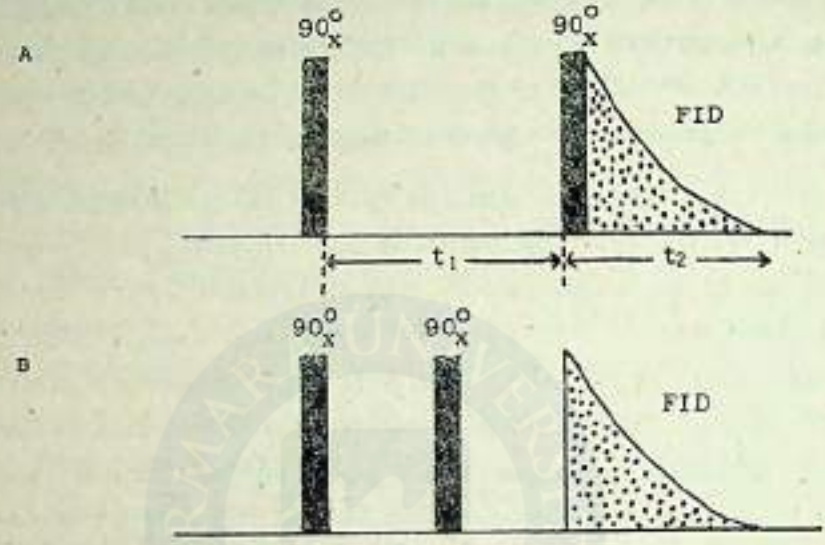
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

da (iv) noktasını keser. Buradan proton (i) nin proton (iv) ile eşleştiği sonucu ortaya çıkar. Aynı şekilde çapraz pik B ise 2 ve 4'ün eşleştiğini söyler. Böylece bütün eşleşmeler bir grafikte göterilebilir. Çapraz pikler A', B' ve C' A, B ve C' nin ayna görüntüleridir. Eşleşen protonların kimyasal kaymaları ya dikey veya yatay eksenlere bakılarak belirlenir.

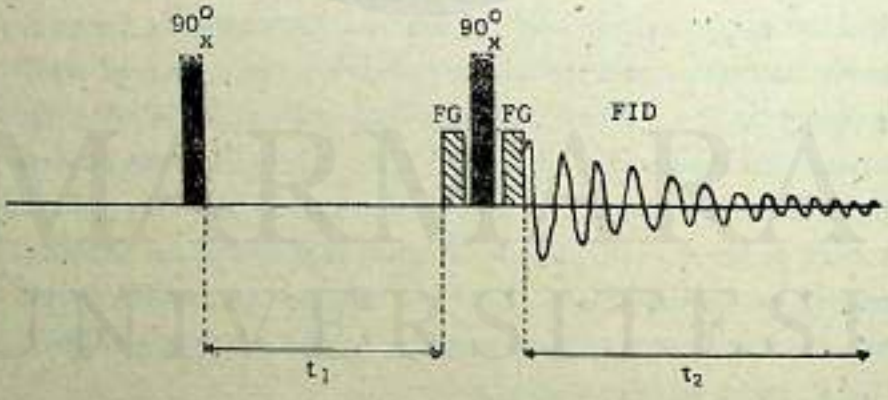
Değişik kimyasal kaymalarda aynı tip nükleusların çoklu pikleri skalar J eşleşmelerle bağdaştırıldıklarından yukardaki deneye homonükleer kayma bağdaşmış 2B spektroskopisi (COSY) denir. COSY için kullanılan temel puls sırası Şekil 7.28'de verilmiştir. x' Ekseni boyunca uygulanan ilk 90°'lik puls transvers magnetizasyonunu yaratır, (x', y'- düzleminde). Magnetizasyon bileşenleri x'-y' düzleminde, gelişme zamanı t_1 süresinde z ekseni etrafında preses ederler. İkinci 90° karışma pulsu, eşleşmiş spin sisteminde mümkün olan bütün geçişlere magnetizasyon transferi sağlar.

Eşleşmemiş nükleuslar arasındaki magnetizasyon transferi köşegen çizgisi üzerinde veya yakınında pikler verirken, eşleşmiş nükleuslar köşegenlerden uzak fakat kimyasal kaymalarının kesiştikleri noktada pikler verirler. Dörtlü tespit modunda, yansıtıcı w_2 ekseninin merkezine yerleştirilmiştir ve faz çevriminden negatif tip (N-t) veya pozitif tip (P-t) piklerin farkları tespit edilir. t_1 Süresinde boyuna (Longitudinal) relaksasyon, ikinci 90°' puls uygulandığında, birazcık z magnetizasyonu yaratarak $w_1 = 0'$ da istenmeyen dikey piklerin çıkmasına neden olur. Bundan dolayı karışma pulsunun faz değişimi uygulanarak bu durum ortadan kaldırılır. Böylece en azından herbir t_1 değeri için, dört deney yapılarak pozitif ve negatif pikler fark edilerek dikey hatalı pikler ortadan kaldırılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



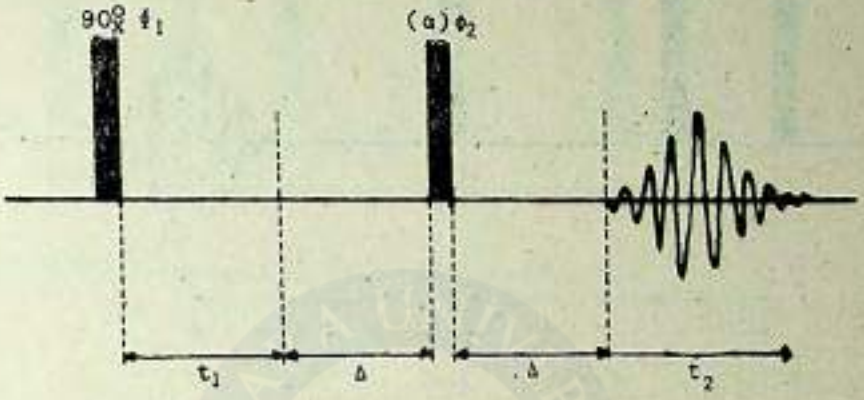
Şekil 7.28 Homonükleer 2B - kayma bağdaşmış NMR spektroskopisinin puls sırası. (A) COSY-90 puls sırası; (B) SECSY puls sırası. Eğer (A)'daki ikinci puls 45° olursa o zaman basitleştirilmiş COSY-45 elde edilir.



Şekil 7.29 2B-kayma bağdaşmış homonükleer spektroskopisi için alternatif puls sırası. İki puls gradienti, FG, pozitif pikler (P) ile negatif pikler (N) arasındaki farkları görmek için aksial pikleri bastırmak için uygulanır.

COSY-90 deneyinin diğer değişik bir şekli de 90°_{x} ikinci karışma pulsunun yerine 45°_{x} pulsunun uygulanmasıdır. COSY-45 sırası köşegene yakın bileşen şiddetlerini azaltarak 2B grafiğini sadeleştirir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

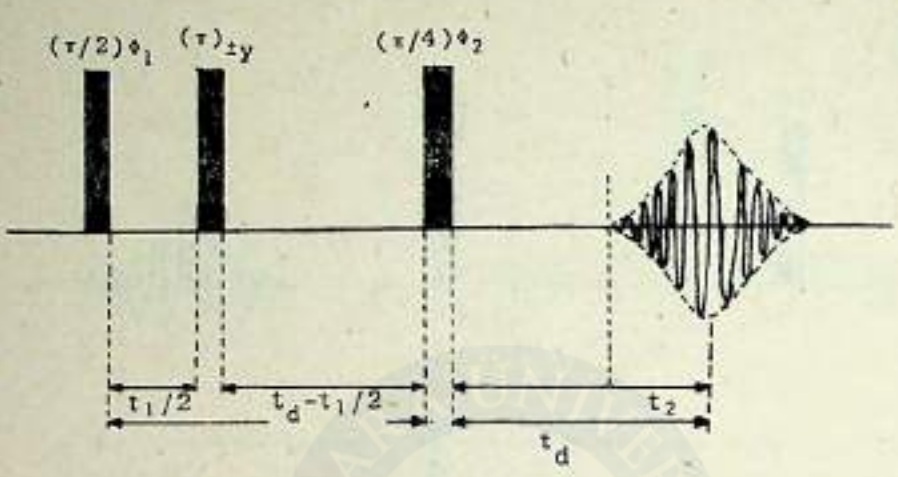


Şekil 7.30 COSY-90 deneyinin değişik şekli. Gelişme zamanının sonuna ve tespit zamanının önüne ilave edilen sabit gecikme zamanı Δ, uzun mesafeli eşleşmelerin tespit edilmesini sağlar.

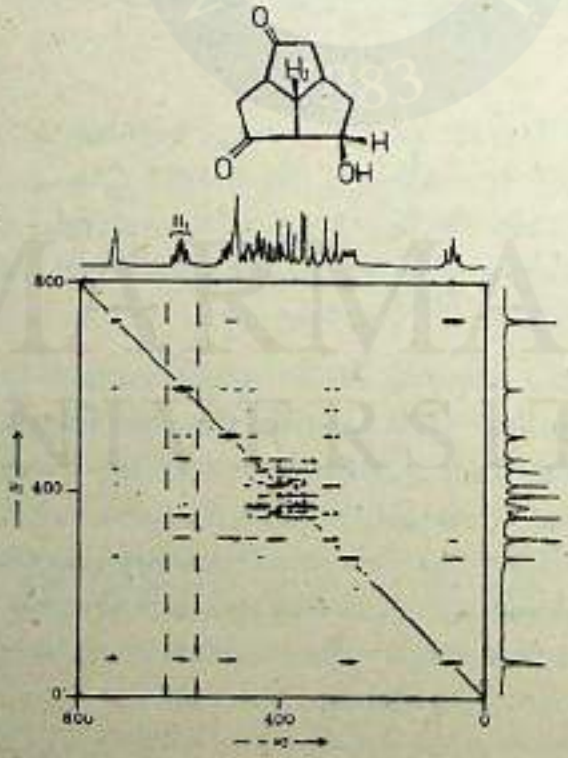
Diğer bir faydalı teknik de w_1 boyutunda geniş-band ayrıştırılmasının kullanılmasıdır. Bu Şekil 7.31'de gösterilen puls sırasının kullanılması ile başarılmıştır. Tamamen eşleşmiş spektrum bir eksende çıkarken tamamen ayrışmış spektrum diğer eksende çıkmaktadır.

Trisiklodekan türevinin Jeener spektrumu Şekil 7.32' de verilmiştir. 2B grafiğin üzerindeki spektrum tamamen eşleşmiş, sağındaki 2B ise tamamen ayrışmış spektrumu vermektedir. Hangi protonların eşleştiğini bulmak için, örneğin J protonu, dik olarak bu çoklu protonları içine alan iki dik çizgi çizilir. Sonra bu iki çizgi arasında kalan tepe noktalardan yatay olarak, sağda gözüken tamamen ayrışmış tekli piklere çizgiler çizilir. Bu yatay çizgilere karşılık gelen protonlardan J protonunun hangi protonlarla eşleştiği kolayca bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

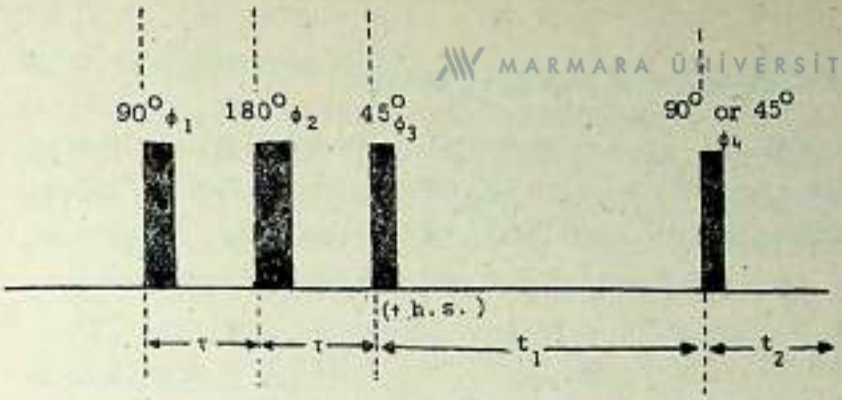


Şekil 7.31 w_1 Boyutunda ayrıştırmayı sağlayan puls sırası verilmiştir. Gecikme t_d sabit tutulurken sadece t_1 ve t_2 değiştirilmiştir.

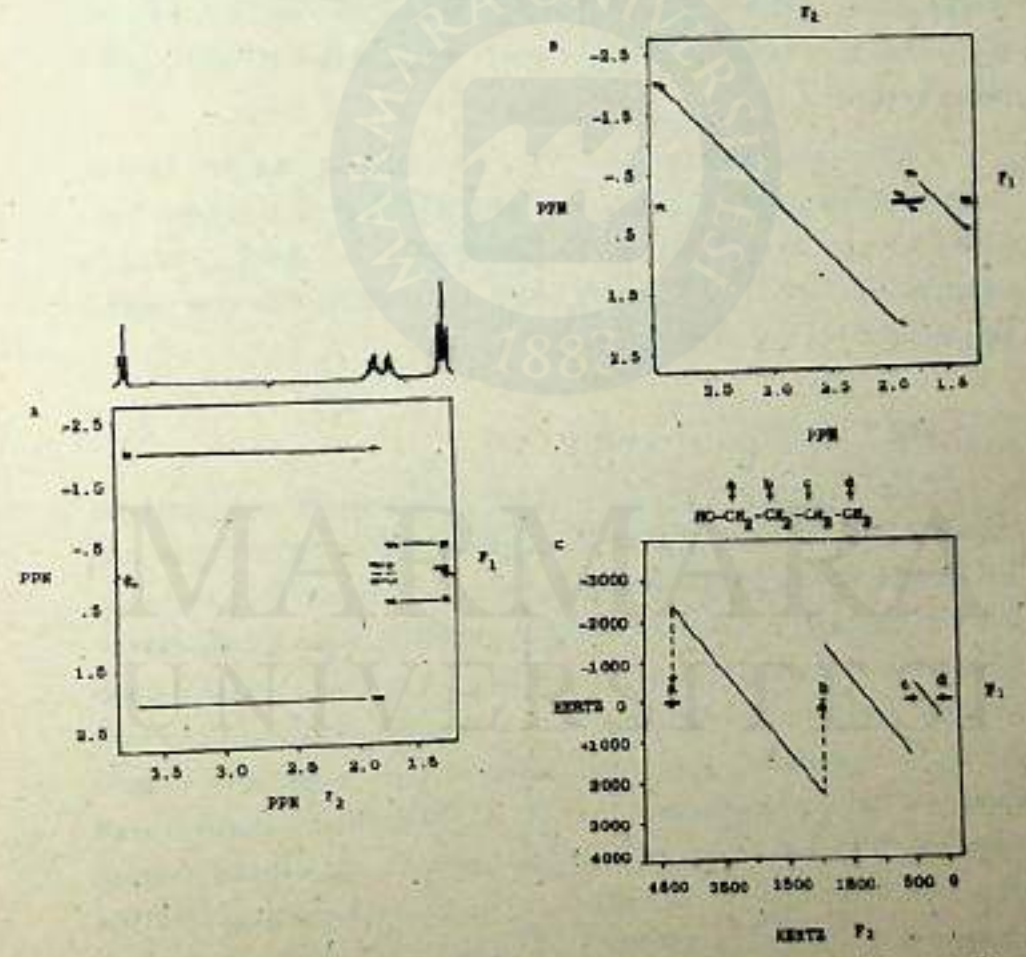


Şekil 7.32 Trisiklodekan türevinin 2B - kayma bağdaşık spektrumu, Şekil 7.31'deki puls sırası ile w_1 boyutunda ayrışmış spektrumu, w_2 ekseninde eşleşmiş spektrumu gösterilerek kayıt edilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.33 Sıfır kuantum koherens deneyinde kullanılan puls sırası



Şekil 7.34 (A) n-Butanolun ^1H - ^1H sıfır kuantum spektrumu. Şekil 7.33' de gösterilen puls sırası 90° ' ye ayarlanmış tespit pulsu P_4 ile kullanılmıştır. (B) 45°'ye ayarlanmış tespit pulsu kullanılarak n-Butanolun ^1H - ^1H sıfır kuantum spektrumu. (C) n-Butanolun karbon-karbon sıfır kuantum spektrumu.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7.2.2.2 Sıfır-Kuantum Koherensi ile COSY

Son yıllarda yapılan değişiklerle (Şekil 7.33) spin-spin eşleşmelerinin haritasını çıkarmak için sıfır-kauntum koherenslerini uyarmak mümkün hale gelmiştir. Şekil 7.34 A ve Şekil 7.34 B'de sırası ile gösterilen P_4 puls tespitinin 90° ve 45° ' ye ayarlanarak alınan n-butanolun iki boyutlu proton-proton sıfır kuantum spektrumu verilmiştir. Şekil 7.34 A' daki yatay çizgiler veya Şekil 7.34 B' deki köşegen çizgiler eşleşmiş protonların bağlantılarını göstermektedir. 45° Gözleme pulsu (Şekil 7.31 B'de gösterildiği gibi) 90° lik pulsa tercih edilir. Çünkü direkt olarak eşleşmiş spinler arasında sadece kuvvetli sıfır kuntum pikleri bulunur ve uzun mesafeli eşlemelerden dolayı meydana gelen pikler bastırılır.

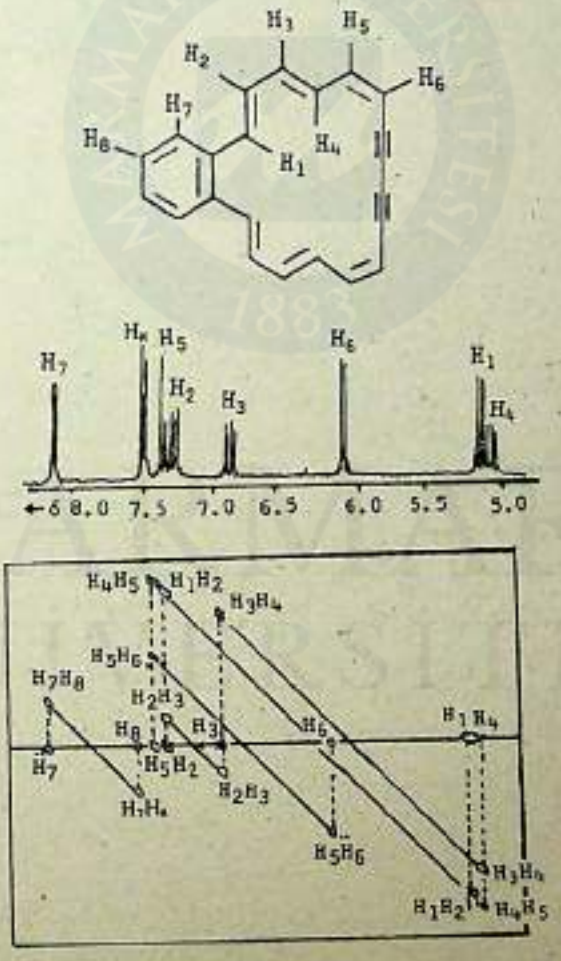
Sıfır-kuantum koherensi son zamanlarda, karbon-karbon bağlantılarının tespit edilmesinde kullanılan çift kuantum koherensının yerine de bir seçenek olarak kullanılmıştır. Bu Şekil 7.34 C' de n-butonolun ^{13}C-NMR spektrumunda gösterilmiştir. Köşegen çizgiler eşleşen karbonları göstermektedir.

7.3.2.3 SECSY Spektrumları

Yukarda tanımlanan Jeener kayma bağdaşmış spektrumların dezavantajlarından bir tanesi de bilgisayar belleklerinde çok yer istemeleri ve eğer yüksek ayırım isteniyorsa o zaman verinin bir kaç milyon kelimeyi geçmesidir. Eşleşmiş protonların birbirine yakın olduğu durumlarda buna seçenek olarak, daha avantajlı "Spin Echo Corelated Spectroscopy" (spin-yankı bağdaşmış spektroskopisi) SECSY'yi kulanmak gerekir. Karışma pulsu gelişme zamanının ortasına yerleştirilir ve daha küçük w_1 frekansı kullanarak matriks depolama zamanından önemli ölçüde azaltma yapılmış olur (eşleşmiş protonlar bu frekans sınırları içerisinde olmalıdır). Annulen türevinin ^{1}H-kayma bağdaşmış 2B-NMR spektrumu Şekil 7.35'de SECSY spektrumuna bir örnek olarak verilmiştir. Merkezdeki yatay çizgi üzerinde gözüken tepe noktaları normal spektruma karşılık gelirken ($w_1 = 0$), eşleşmiş iki nükleus arasındaki kimyasal kayma farkının yarısına eşit olan ve bu çizginin altında ve

üstünde bulunan çapraz pikler ise eşleşmiş protonları göstermektedir. Yani yatay çizginin üzerinde H_3 H_4 diye adlandırılan çapraz pik, yatay çizginin altındaki H_3 H_4'e oblik çizgi ile birleştirilmiştir. Eğer bu oblik çizginin her iki ucundan yatay çizgiye dik çizgiler çizilirse (Şekil 7.35 noktalı çizgiler) H_3 ve H_4 eşleşmiş protonlarının kimyasal kaymasında bu çizgiler yatay çizgiyi keserler. Burada dikkat edilirse oblik çizgiler yatay çizgiyi hep aynı açı ile keserler ve çapraz pikler yatay çizgiden hep aynı uzaklıkta bulunurlar. Bu da büyük ölçüde eşleşmelerin tanınmasına yardım eder.

Şekil 7.35'de değişik eşleşme girişimleri verilmiştir.



Şekil 7.35 9,11 Didehidro [18] annulen türevinin homonükleer spin-yanki bağdaşmış 2B spektrumu (SECSY)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7.2.2.4 DISCO spektrumları

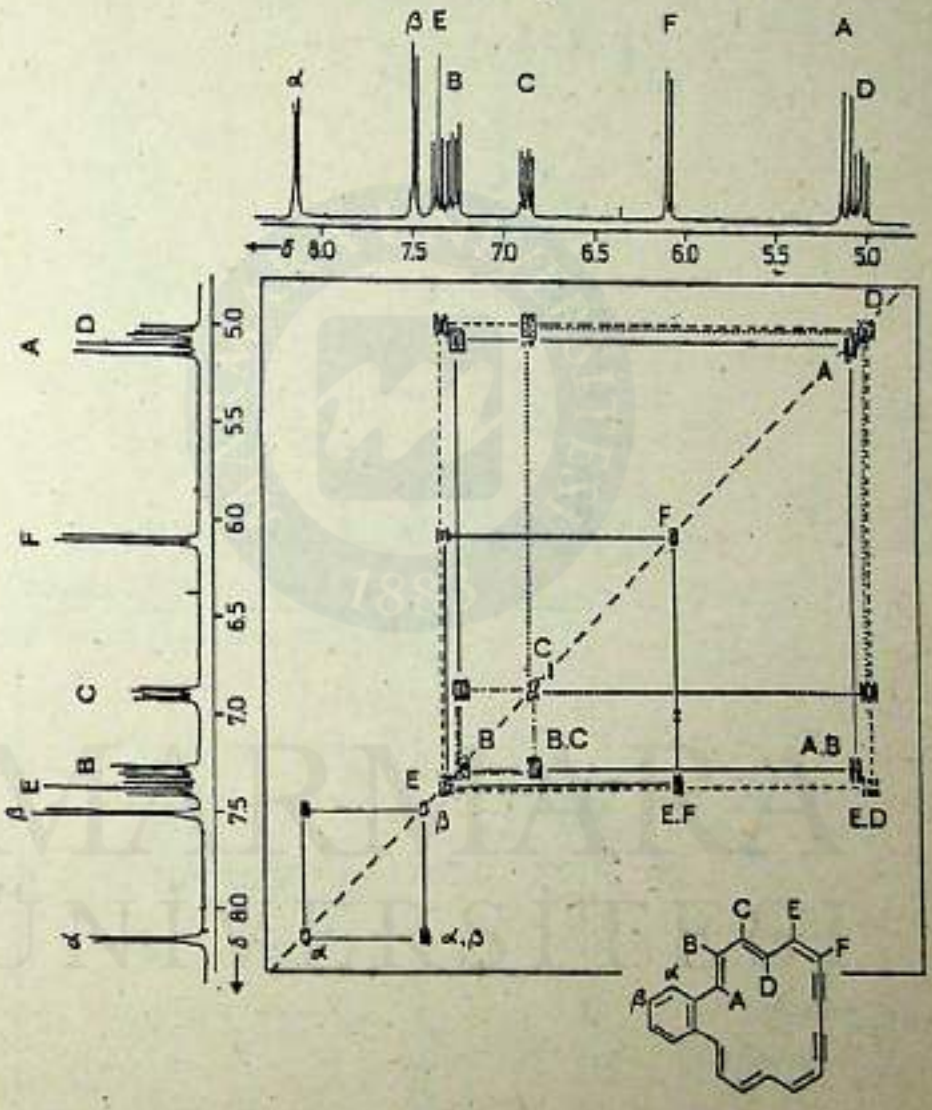
Eşleşme sabitlerinin tam doğru değerleri geleneksel olarak ya çift rezonans metodu veya 2B- J - ayrımlı spektroskopi ile tespit edilir. Fakat çok sayıda eşleme ile karmaşık bir spin sistemi var ise, bu metod başarısızdır. Bilindiği gibi ^{1}H-^{1}H COSY spektrumunda eşleşme sabitinin büyüklüğü tespit edilebilir. Bu metod için geliştirilen işlemlerde faz-duyarlı COSY spektrumu kayıt edilir ve çapraz piklerin toplamları ile farkları alınarak veya COSY spektrumundaki köşegen piklerden eşleşme sabitlerinin değeri bulunur.

Homonükleer kimyasal kayma bağdaşmış spektrumlara bazı örnekler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK 1.

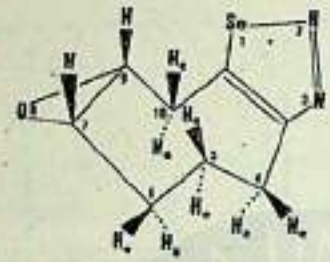
[R. Benn, H.Günther, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983), 373]



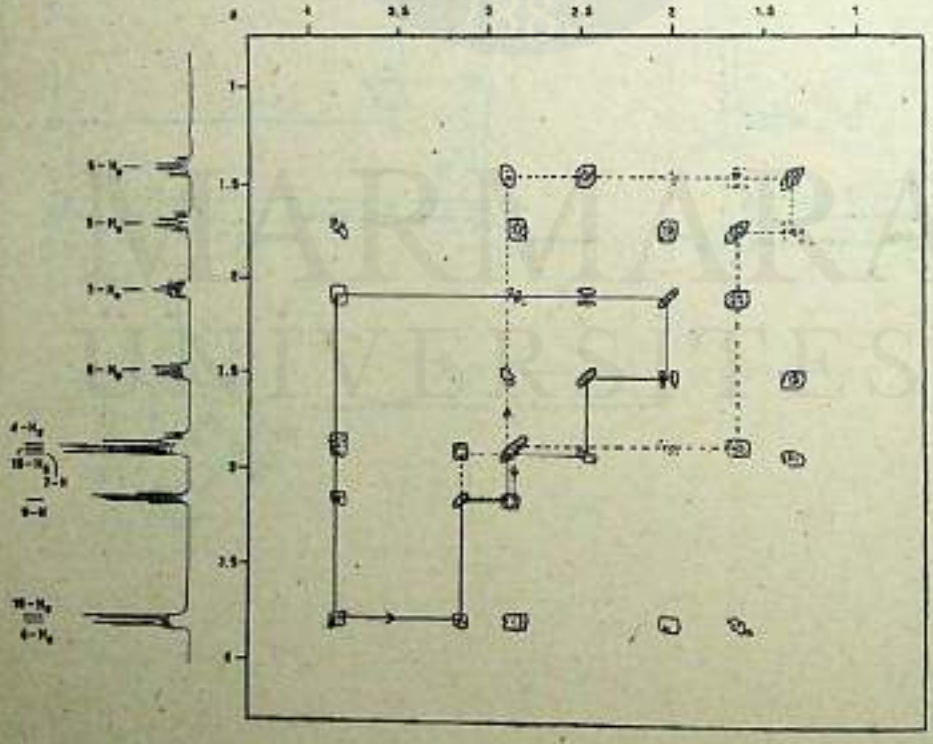
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK 2

[Meier, H.; Mayer, W.; Kolshorn, H. Chem. Ber. 120, 685- 689 (1987)]

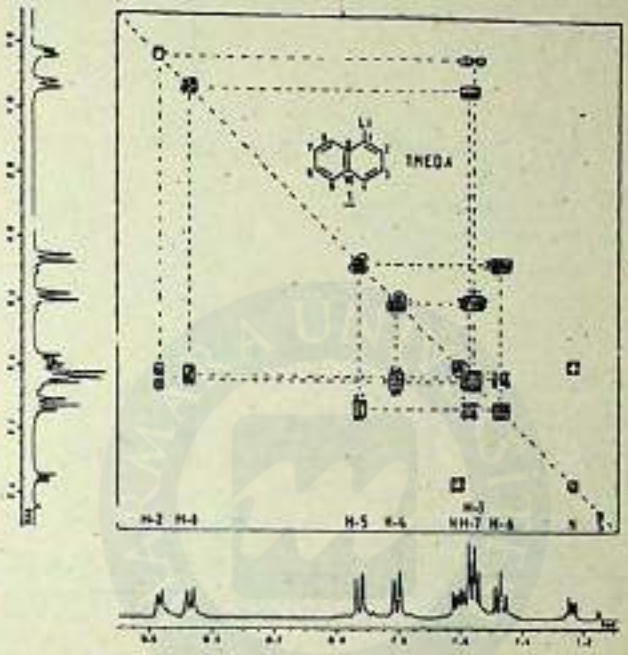




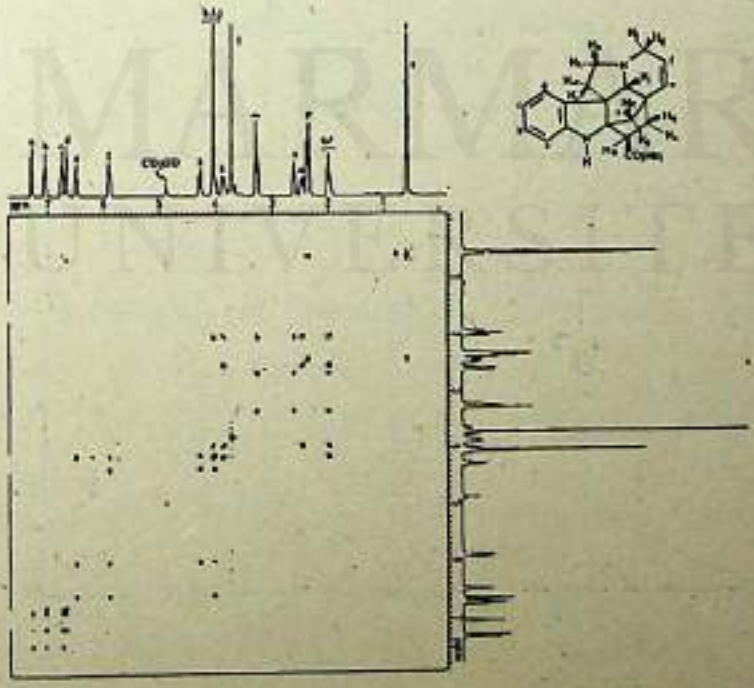


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

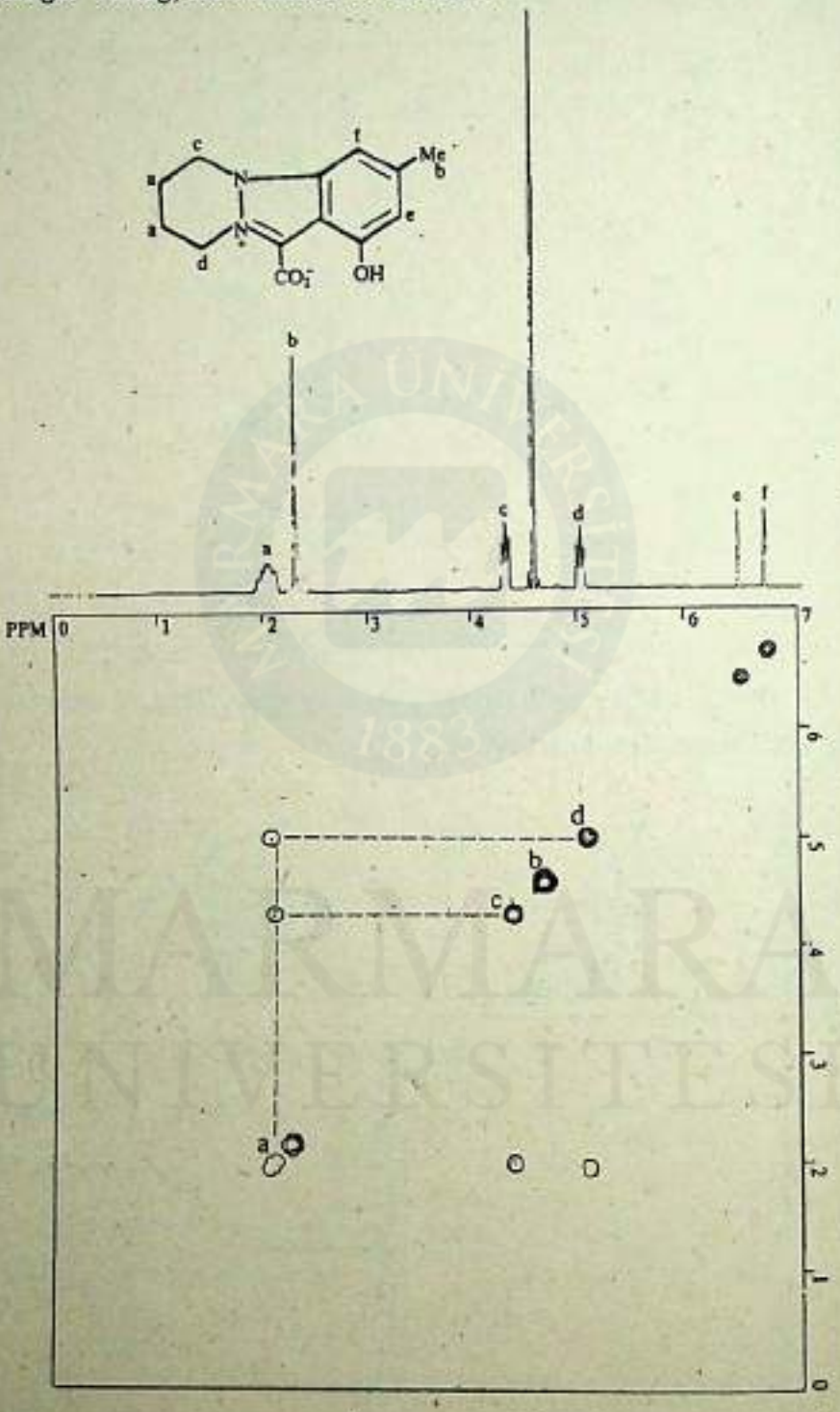
ÖRNEK 3 [Baueretal, J.Am. Chem. Soc., 1987, 109 (4), 972]



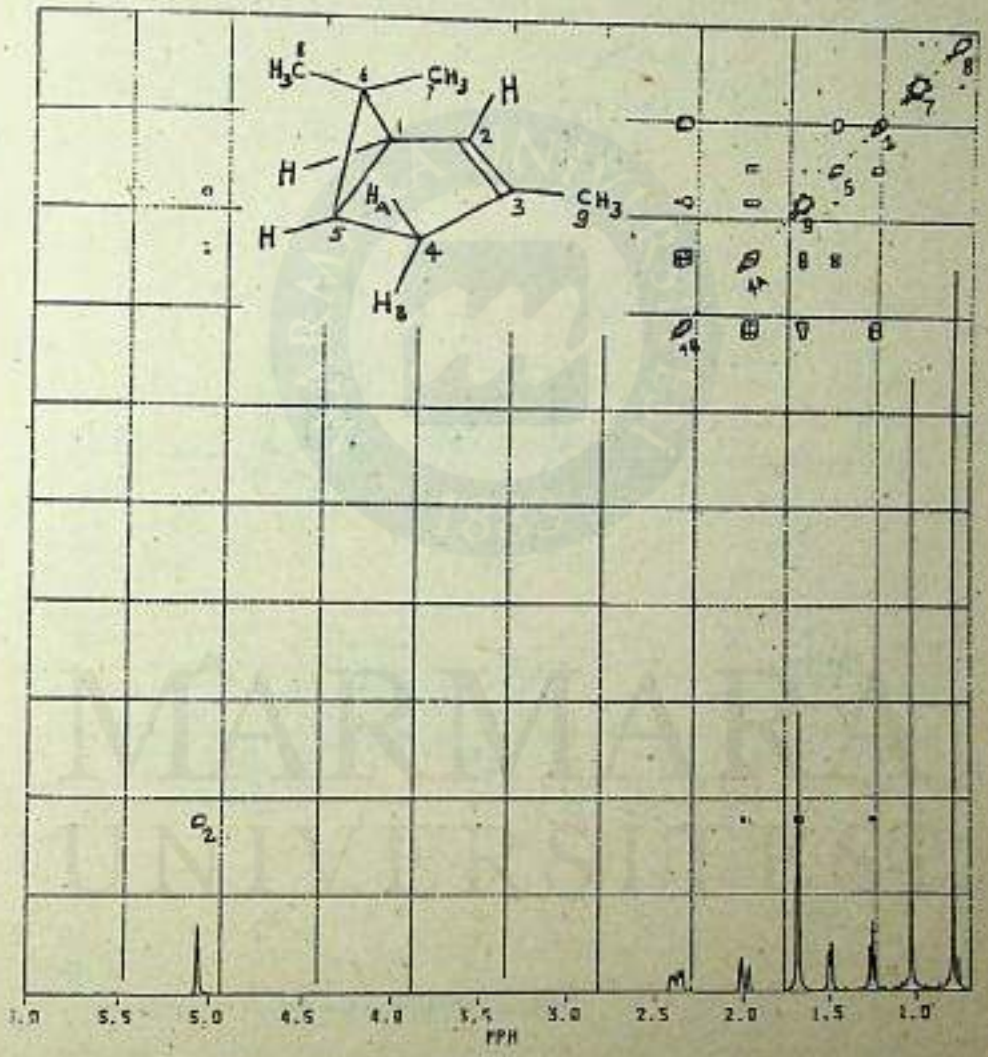
ÖRNEK 4 [Atta-ur-Rahman "Two-Dimesional NMR Spectroscopy", Springer Verlag, NewYork (1986) S.283]



ÖRNEK 5. [Atta-ur-Rahman "Two-Dimensional NMR spectroscopy" Springer Verlag, NewYork (1986) S. 282.]

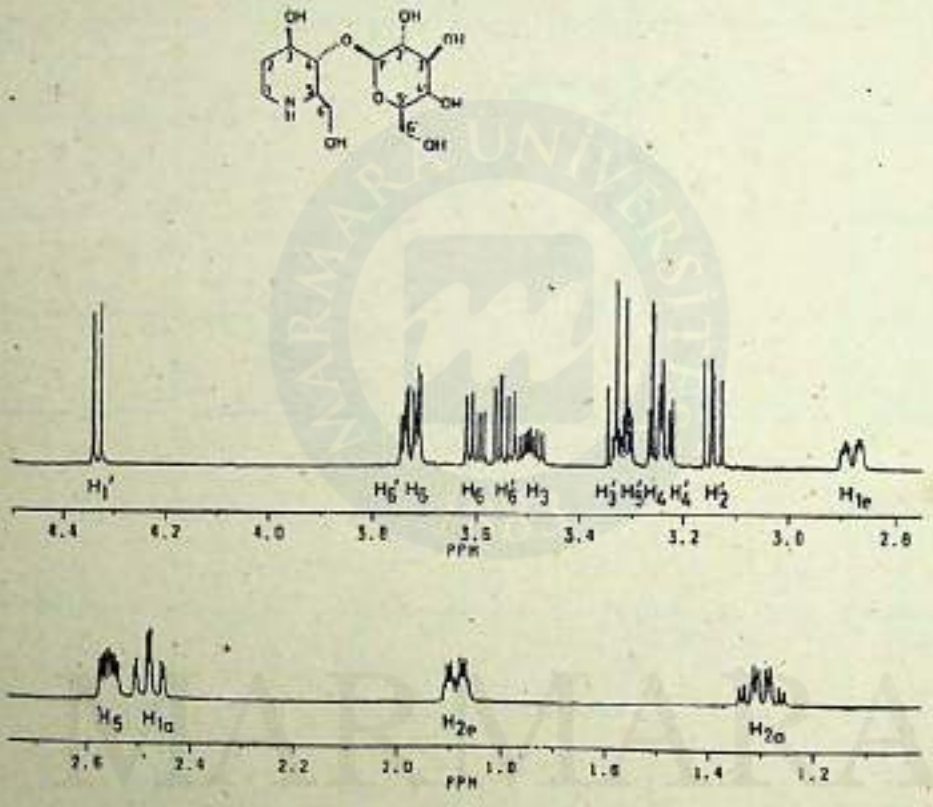


ÖRNEK 6. [Yelekci, K. "Ph.D.thesis, 1987, Ohio University", S.117.]



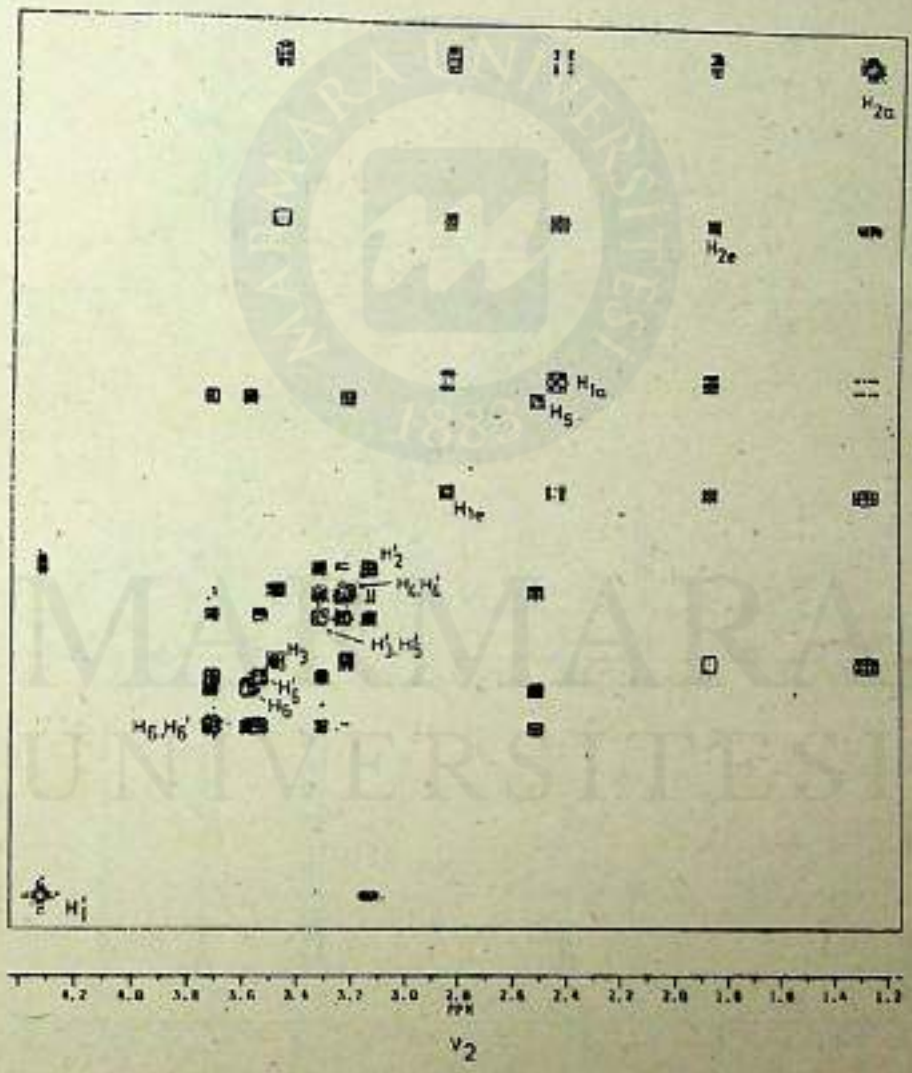
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK 7 [Derome, A.E. "Modern NMR Techniques for Chemistry Research" , 1988, Pergamon Press, Oxford, S. 192.]



Bileşiğin ^{1}H spektrumu

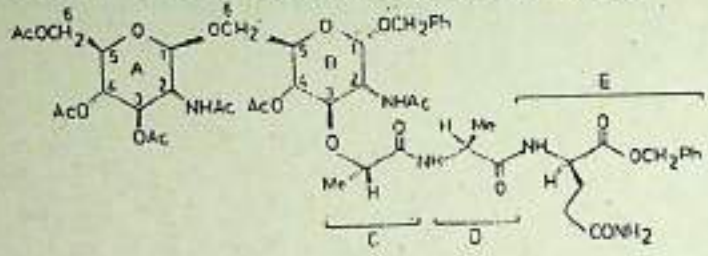
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

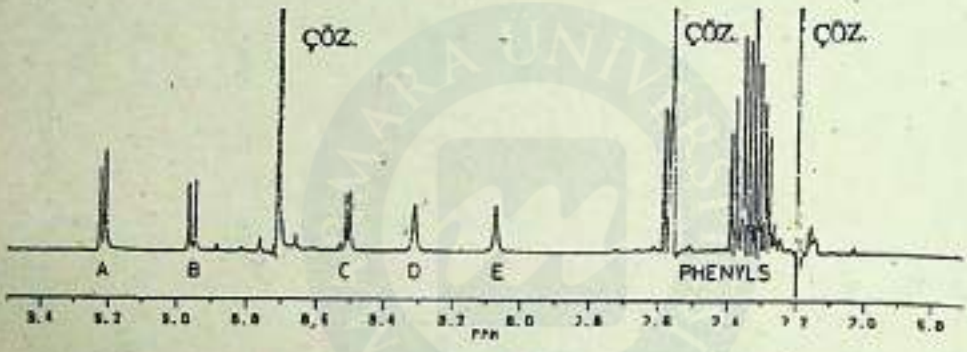


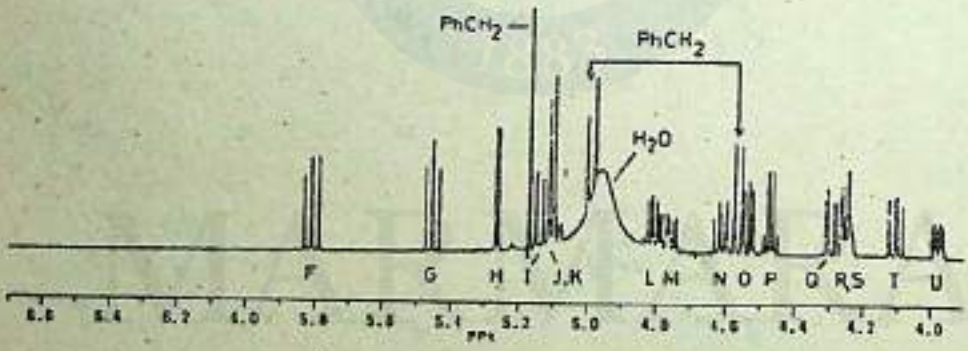
Bileşiğin COSY - 45 spektrumu

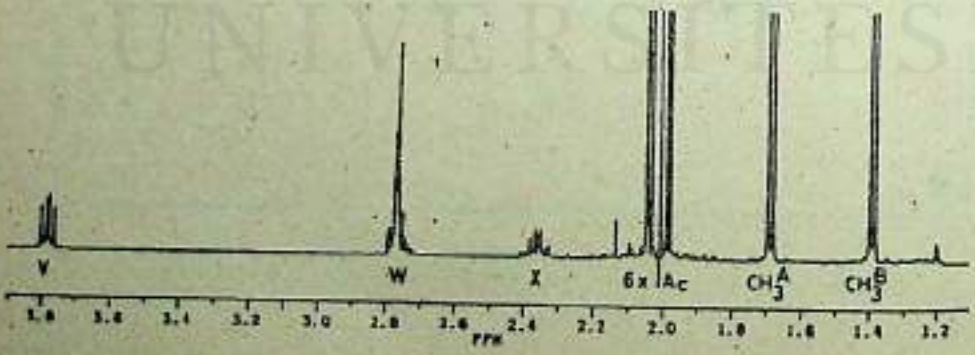
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK 8 [Derome, A.E. "Modern NMR Techniques for Chemistry Research" 1988 Pergamon Press, Oxford, S. 195]



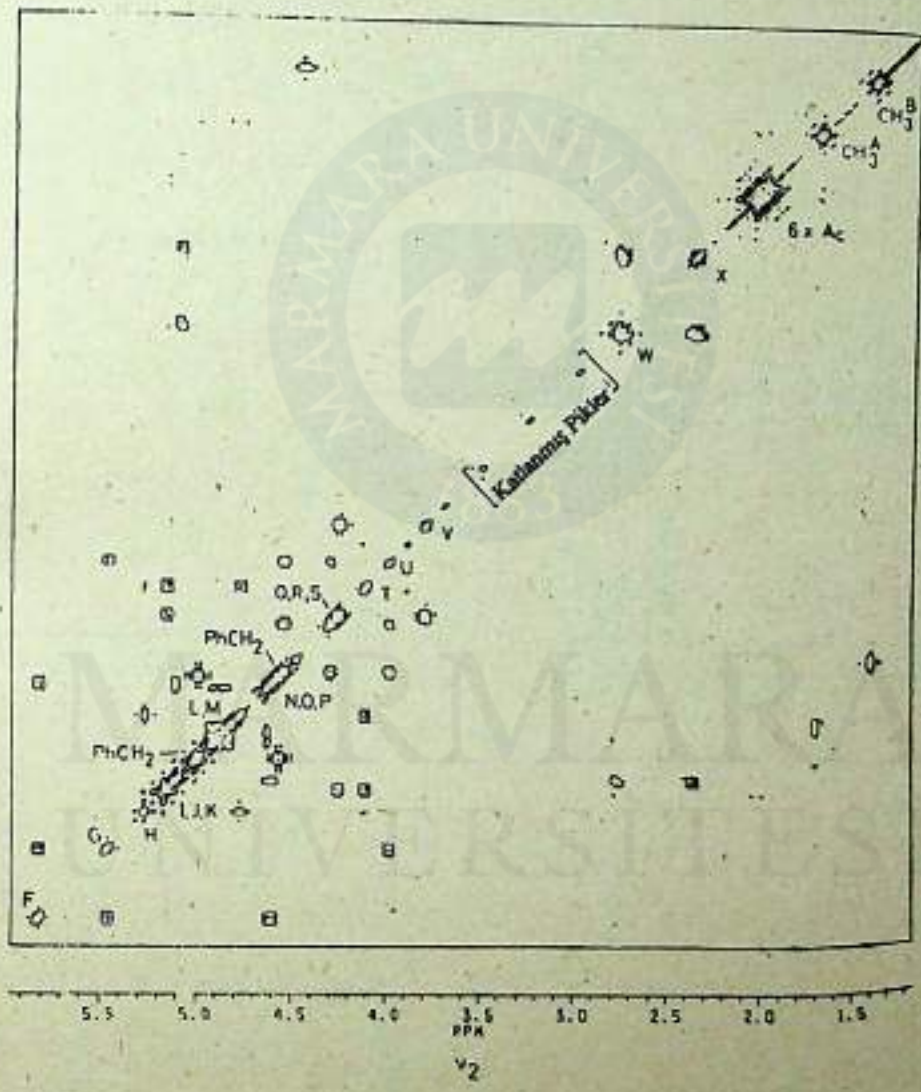






Bileşiğin Pridin-d_5 içerisinde 500 MHz ^{1}H-spektrumu

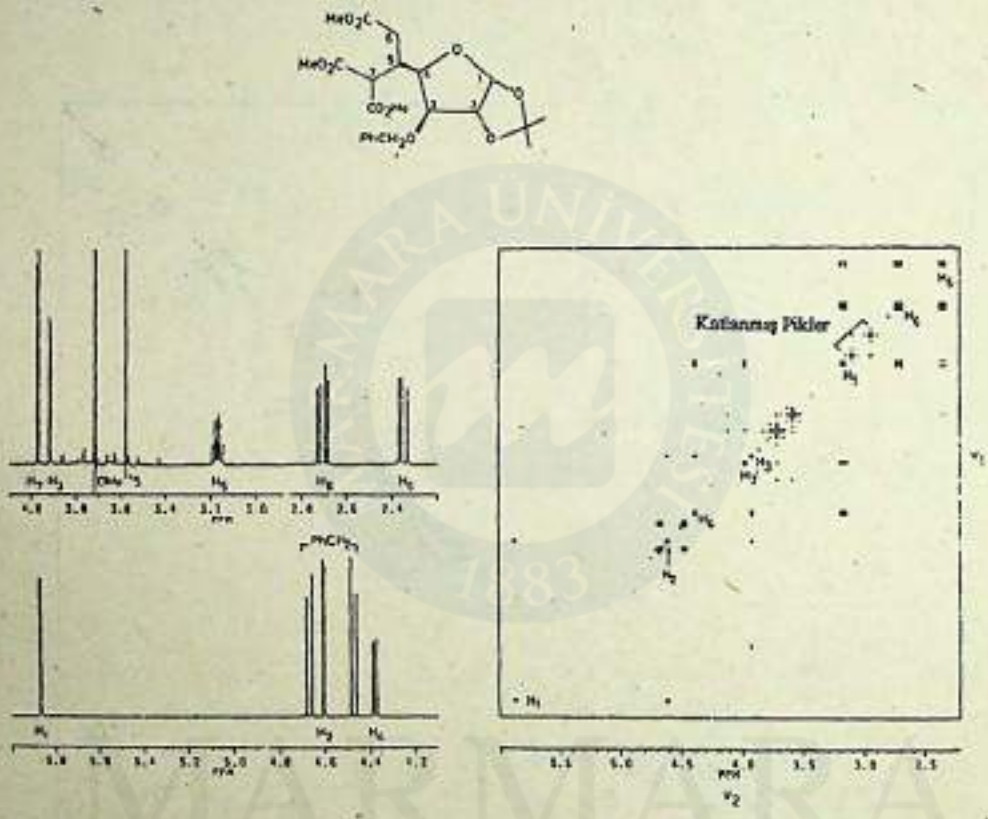
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Bileşiğin COSY spektrumu

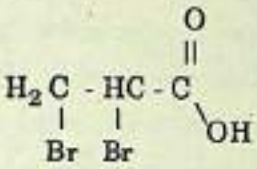
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK 9 [Derome, A.E. "Modern NMR Techniques for Chemistry Research" **1988**, Pergamon Press, Oxford, S. 233]



Bileşiğin proton ve COSY spektrumu

ÖRNEK 10 [Derome, A.E. "Modern NMR Techniques for Chemistry Research", 1988 Pergamon Press, Oxford, S. 228]



Bileşiğin COSY-90 ve COSY - 45 Spektrumu



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

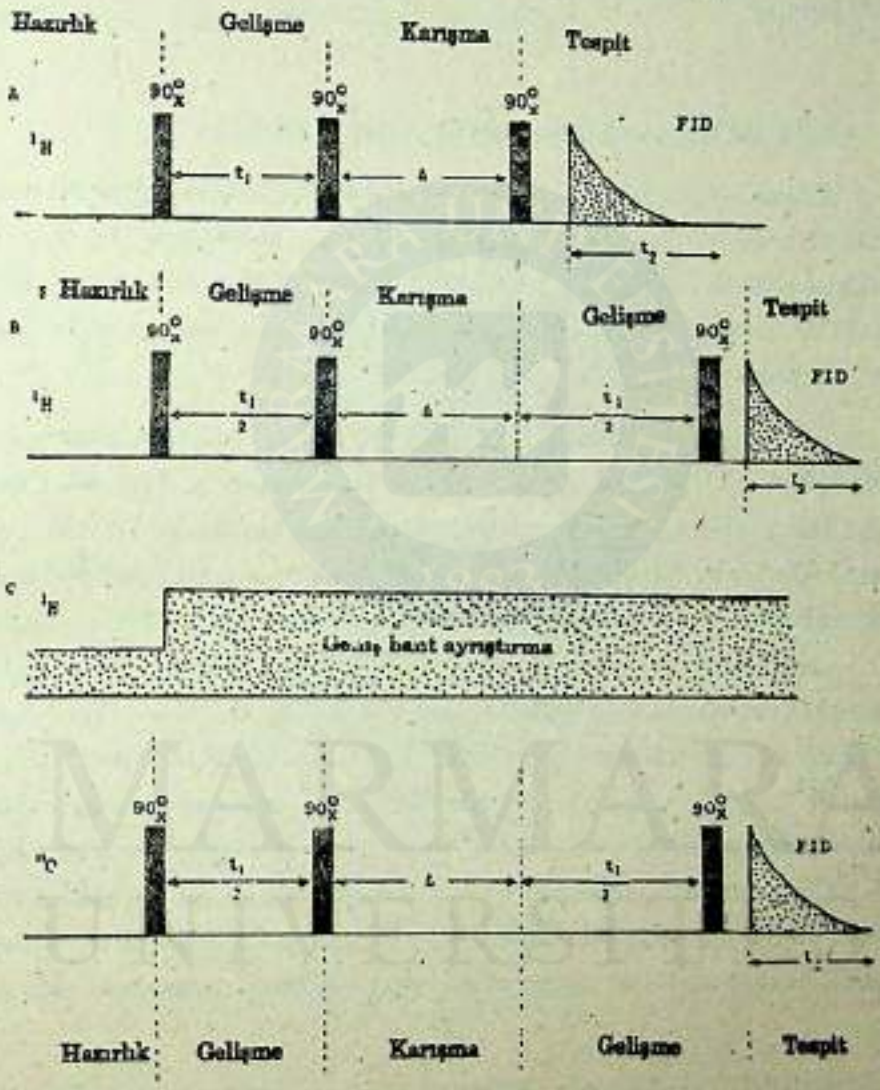
7.3. Değişim ve Çapraz-Relaksasyonla Kimyasal Kayma Bağdaşımları

7.3.1 NOESY Spektrumları

Yukarıda tartışılan 2B - kayma bağdaşmış spektrumlar bağlar yoluyla sağlanan skalar eşleşmelere dayanır. Bununla beraber, dipolar çapraz relaksasyon mekanizması (NOE) ise, uzayda nükleuslar arasındaki mesafelere bağlıdır. Bağlar bu mekanizmaya yardımcı olmazlar. Çapraz relaksasyon etkileri büyük moleküllerin konformasyonlarının incelenmesi için çok faydalıdır ve bu sonuçlardan ortaya çıkan etkiler 2B grafiklerde bağdaştırılabilir. Nükleuslar molekül içerisinde yerlerini değiştirebilirler ve bu etkiler de iki boyutlu NMR spektroskopisi ile çalışılabilir. Sabit karışma zamanından sonra aktif hale gelen NOE etkilerini sağlayan puls sırası, Şekil 7.36'da verilmiştir. İlk 90°'lik puls transvers magnetizasyona neden olarak, vektörlerin x', y'- düzleminde t_1 zamanında preses etmelerini sağlar. Bunu 90°_x karışma pulsu takip eder. Bunu takip eden karışma gecikmesi Δ'nın değeri bu deneyin başarısı için önemlidir. NOE etkisini çalışmak için, küçük ve orta boy moleküllerde Δ yaklaşık olarak spin-örgü relaksasyon zamanı T_1'e eşit olması gerekirken, büyük moleküllerde, negatif NOE değerinden ve hızlı çapraz relaksasyondan dolayı daha küçük seçilmelidir. Bu karışma zamanında dipolar girişimden dolayı magnetizasyon transferi gerçekleşir. Karışma zamanının değeri sıfır ile (ki bu normal COSY spektrumunu verir), diğer aşırı nokta olan 1/J (^{13}C, ^1H) değeri (heteronükleer kayma bağdaşmış spektrumun elde edildiği değer) arasında değişir. Üçüncü 90°_x pulsu meydana gelmiş z-magnetizasyonunu transvers magnetizasyonuna çevirir. Eğer 90°_x karışma pulsu gelişme zamanının sonuna yerleştirilirse (Şekil 7.36 A), NOESY spektrumu görünüşte COSY'ye benzer (fakat çapraz pikler uzay yoluyla eşleşmiş dipolar eşleşmelere karşılık gelir). Eğer 90°_x pulsu $t_{1/2}$'de uygulanırsa (Şekil 7.36 B) o zaman NOESY spektrumu SECSY matriks formuna benzer. Şekil 7.36 C ^{13}C-NMR spektroskopisinde, 2B-değişim spektrumların elde edilmesi için kullanılan puls sırasını vermektedir. Molekül içerisindeki kimyasal

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

değişim de NOESY sırasının uygulanması ile çapraz pikler verir. Asetil asetonun keto-enol tautomerizmi, Şekil 7.37'de 2B - değişim spektrumuna örnek olarak gösterilmiştir. Çapraz piklerin şiddetleri karışma za-



Şekil 7.36 2B-Değişim NMR spektroskopisinin puls sırası (A) 2B ^{1}H-NOE spektrumlarını kayıt için NOESY sırası. Spektrum COSY matriks formunda kayıt edilir. (B) yukarıdaki NOESY sırası gibi fakat ikinci 90°_x pulsu $t_1/2$'de uygulamıştır (A)'da ise gelişme zamanının sonunda uygulanmıştır. Karışma zamanı gecikmesi Δ'yı gelişme zamanının ikinci yarısı takip eder $t_1/2$. (C) ^{13}C-NMR spektroskopisinde 2B-değişim spektrumlarının puls sırası.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

manı t_m'nin (2B ölçümlerde sabittir) değişim hızının tersinin oranına (veya NOE çalışılıyorsa dipolar çapraz relaksasyon zamanına) bağlıdır. Uygun durumlarda t_m'nin uygun seçimlerinde bu iki mekanizma yoluyla meydana gelen etkileri ayırmak mümkündür (Yani çapraz-relaksasyonu ve değişimi).

7.3.2 İki Boyutlu Heteronükleer NOE (HOESY)

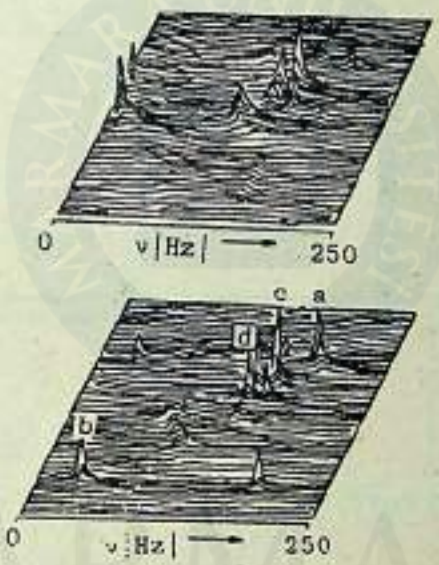
Ernst ve arkadaşları tarafından geliştirilen homonükleer 2B deney (NOESY), heteronükleer dipolar girişimleri incelemek üzere heteronükleer 2B NOE (HOESY) deneyleri için uyarlanmıştı. Heteronükleer 2B NOE deneylerinin puls sırası ve bunların proton magnetizasyon vektörlerine etkileri Şekil 7.38'de gösterilmiştir.

İlk denge periyodunda ^1H ve ^{13}C spinlerinin denge magnetizasyoları sağlanır. 90° (^1H) pulsu ^1H magnetizasyonunu x', y' düzlemine eğer. Bunu takip eden $t_{1/2}$ zaman periyodunda ^1H'un her iki α ve β vektörleri preses ederler ve $\pi J t_1$ açılı göreceli bir faza sahip olurlar. 180° ^{13}C pulsu spin etiketlerinin değişmesine neden olur ve bunu takip eden $t_{1/2}$ zaman periyodunda her iki vektör de fokus ederlerken ^1H ve ^{13}C atomları arasındaki eşleşmeler de ortadan kaldırılmış olur. İkinci 90° 'lik ^1H pulsu dikey ^1H magnetizasyonu yaratarak, bunu takip eden "karışma periyodunda" , Δ dipolar girişim yoluyla ^1H ve ^{13}C'ler arasında magnetizasyonun karşılıklı değişimine neden olur. Δ aralığı sabit tutulur ve sinyal 90° ^{13}C pulsundan hemen sonra tespit edilir. Diğer iki boyutlu deneylerde olduğu gibi t_1 artma zamanı eşit olarak artırılarak $S(t_1, t_2)$ veri matriksi oluşturularak istenen 2B frekans bölgesi spektrumu elde edilir.

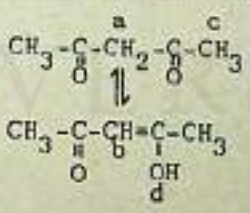
HOESY spektrumu karbonların ve protonların uzaydaki yakınlıklarını incelemek için çok faydalıdır. Bu özellikle çok zayıf sinyal veren kuaterner karbonların belirlenmesinde önemlidir. Bununla birlikte NOE'leri komşu karbonların protonları ile dipolar relaksasyon ettiklerinden oldukça büyük olabilir. Kamforun HOESY spektrumu Şekil 7.39'da

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

verilmiştir. ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR spektrumları 2B grafiğin her iki eskeninde ayrı ayrı verilmiştir. Çapraz tepeler ^{1}H ile ^{13}C nükleusları arasındaki NOE girişimlerini temsil etmektedir. İşaretlenmiş üç çapraz pik, kuaterner karbonlar ile komşu metil gruplarının protonları arasındaki NOE girişimlerini göstermektedir.

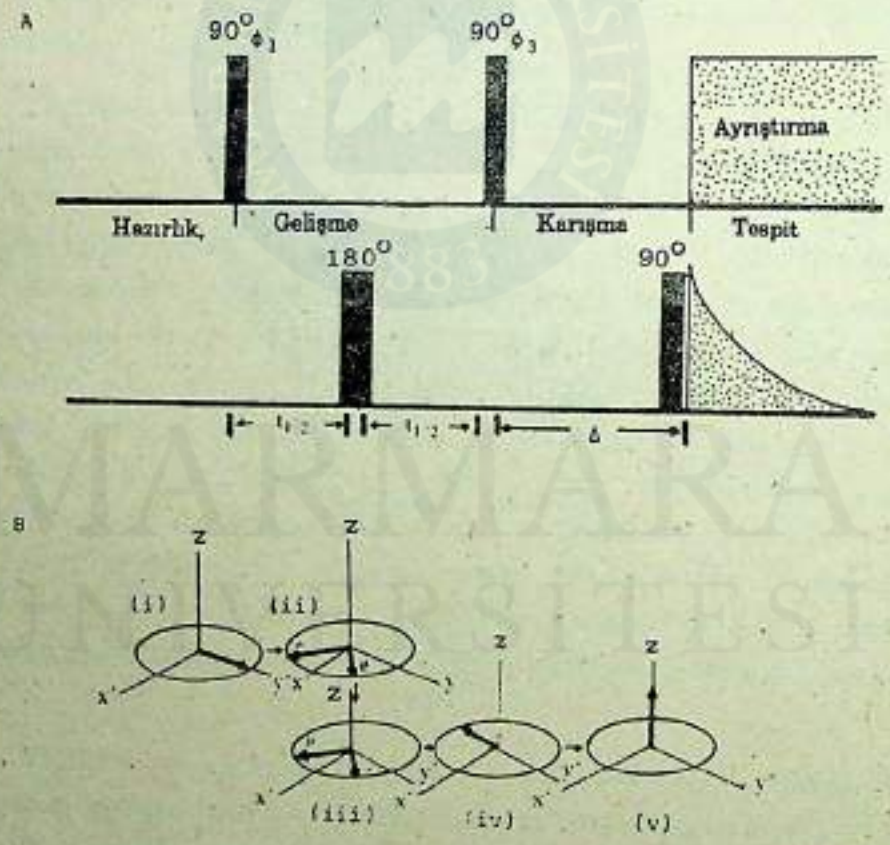


Keton - Enol Tautomerliği



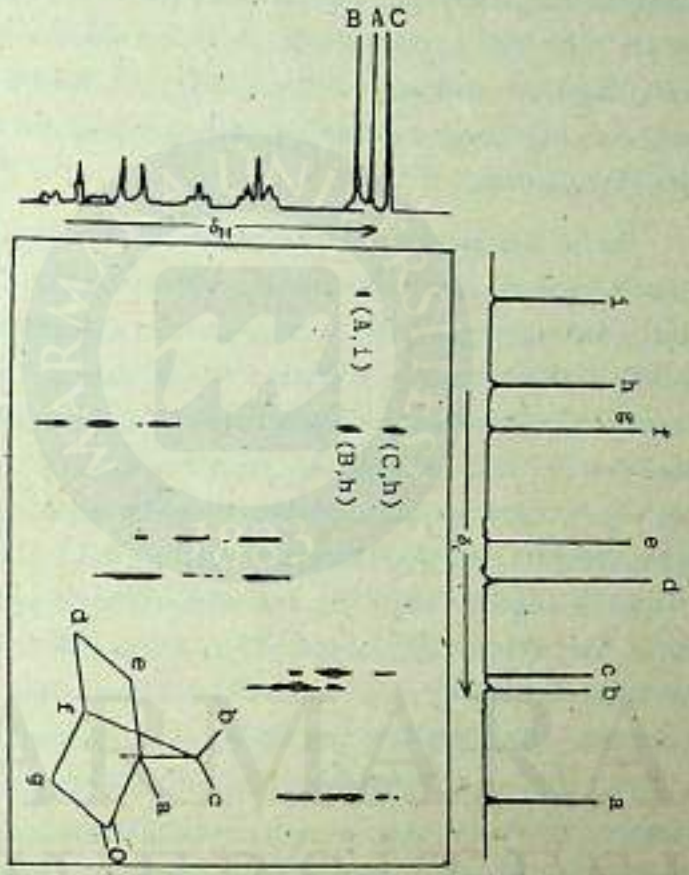
Şekil 7.37 Asetil asetonun keto-enol tautomerinin NOESY spektrumu ile ölçülmesi. Yukarıdaki spektrum 40°C'de alttaki ise 28 °C'de ölçülmüştür. Geniş sinyal suya aittir. Çapraz pikler direkt eşleşmiş protonları gösterir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.38 (A) Heteronükleer 2B NOE (HOESY) deneyinin puls sırası. (B) ^{1}H magnetizasyon vektörlerine bu puls sırasının etkisi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.39 Kamforun HOESY spektrumu. Kuaterner karbonlara komşu protonlar arasındaki girişimlerden ortaya çıkan pikler çapraz pikler olarak gösterilmiştir. A, B ve C diye işaretlenmiş pikler metil protonlarına aittir. Bunlara karşılık gelen karbon atomları a, b ve c olarak ^{13}C-NMR spektrumunda işaretlenmiştir. [C. Yu ve G.C. Levy. J.Am. Chem. Soc., 106, 6533 (1984).]

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7.4 İki Boyutlu Heteronükleer RCT (Relayed Coherence Transfer) Spektroskopisi

Organik moleküllerde bağlantıların sezilmesi için en güzel bilgi verici kaynak proton ve karbon eşleme sabitleridir. Proton ve karbon bağlantılarının tepiti için üç önemli metod vardır: (A) Homonükleer proton 2B bağdaşma spektroskopisi ile heteronükleer 2B karbon-proton kayma bağdaşma deneyinin birleştirilmiş şekli- Bu deneylerden birincisi hangi protonun hangi protonla, ikincisi ise protonların hangi karbonlarla eşleştiğini gösterir.

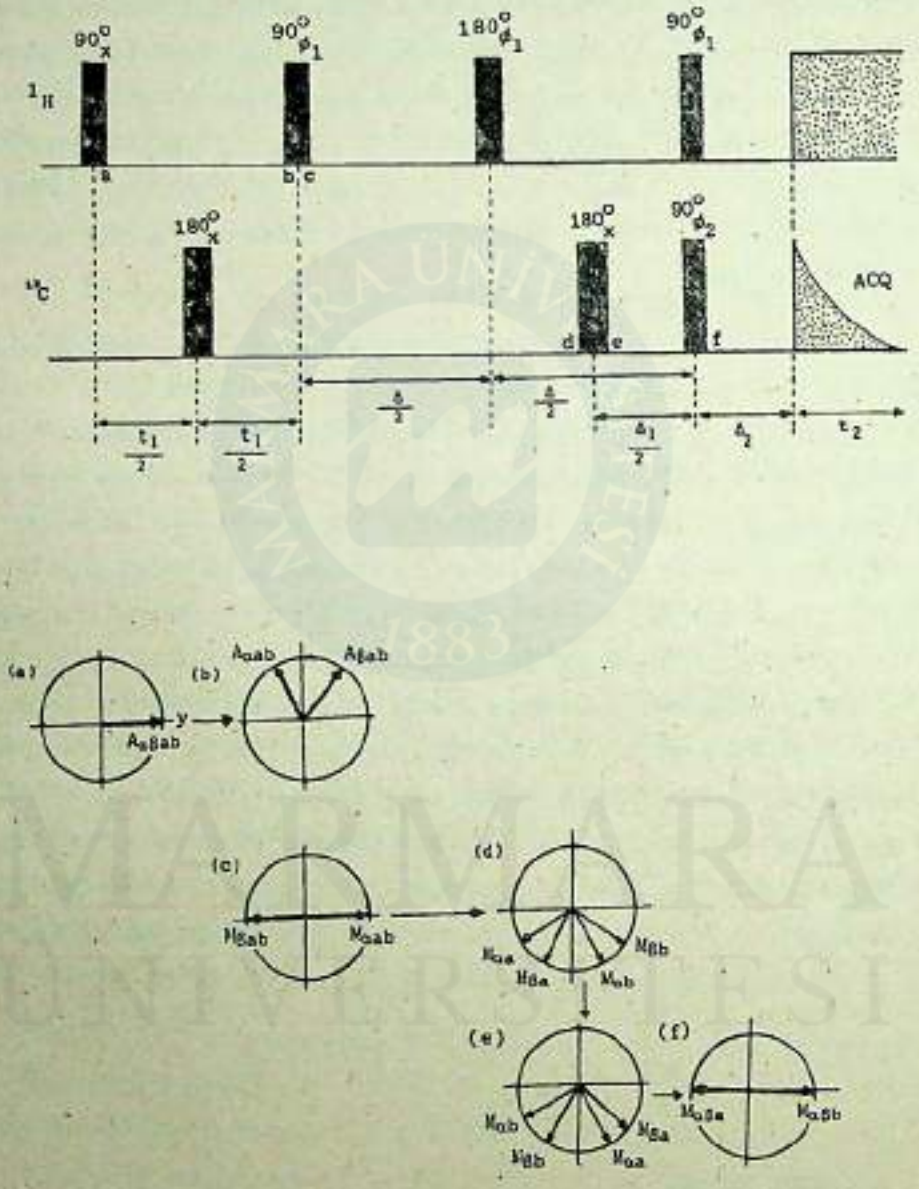
Bu iki deneyin sonuçlarının analizi, dolaylı olarak karbon-karbon bağlantılarının protonlanmış karbonlarla olan bağlantılarının ölçülmesini sağlar. (B) Direkt olarak karbon- karbon bağlantılarını veren INADEQUATE metodu, (C) Verilen bir spin sisteminde iki uzak nükleus arasındaki bağlantıları veren son zamanlarda geliştirilen ve relay koherans transferi (RCT) denilen bir üçüncü metod daha vardır. Magnetizasyon (veya koherens) iki basamakta transfer edilir. Birinci basamakta magnetizasyon bir nükleustan (A) diğer bir nükleusa (M) skalar spin girişimi ile transfer edilir. Bu transfer edilmiş magnetizasyon tekrar, üçüncü bir nükleusa (X) transfer edilir. Böylece ilk iki nükleus (A ve M) proton olabilir, üçüncü nükleus ise ^{13}C nükleusu olabilir. Son olarak ^{13}C spektrumu izlendiğinden bu deney çok iyi ayrılmıştır ve proton spetrumuna daha az bağımlıdır. Orijinal relay deneyi karmaşık 16 basamaklıdır, fakat bu, son zamanlarda basitleştirilerek dört basamaklı (Şekil 7.40) puls sırasına indirilmiştir. Bu puls sırasının proton A ve M magnetizasyon vektörlerine etkisi de şekil 7.40'da gösterilmiştir.

C^AH^A - C^BH^B parçasını düşünelim. Relay magnetizasyon transferi iki değişik yoldan olabilir: $H^A \rightarrow H^B \rightarrow C^B$ veya $H^B \rightarrow H^A \rightarrow C^A$ Relay 2B spektrumunda bu yollar sırası ile iki değişik çapraz pik verirler ($w_1 = \delta_{HA}$, $w_2 = \delta_{CB}$) ve ($w_1 = \delta_{HB}$, $w_2 = \delta_{CA}$). Tek basamaklı magnetizasyon transferi ile ($w_1 = \delta_{HA}$, $w_2 = \delta_{CA}$) ve ($w_1 = \delta_{HB}$, $w_2 = \delta_{AB}$) geleneksel heteronükleer kayma bağdaşma deneyinden elde edilen iki çapraz pike ek olarak bu çapraz pikler çıkar.

Dört çapraz pik bir dikdörtgenin dört köşesinde çıkar ve şekilden çapraz piklere karşılık gelen bu iki karbonun birbiri ile bağlanmış olduğu anlaşılır. Geleneksel heteronükleer kayma bağdaşma deneyinde karışma zamanının birinci yarısının değeri Δ_1 $1/(2J_{CH})$ değerinde sabit tutularak bu esnada ^1H spektrumundaki ^{13}C uydularının ters faz almaları sağlanır (Şekil 7.18). Sonra 90° pulsun hem ^1H hem de ^{13}C nükleusuna aynı anda uygulanması ile magnetizasyonunun ^1H 'dan ^{13}C nükleusuna transferi sağlanır. Karışma zamanının ikinci yarısında Δ_2 ise ters fazdaki ^{13}C magnetizasyonunun tespitinden önce doğru faza çevrilmesi yapılır.

İlk 90° proton pulsu dikey magnetizasyonu y'-eksenine döndürür [Şekil 7.40 (b)]. Gelişme peryodunun ortasında uygulanan 180° ^{13}C pulsu da, gelişme peryodunun sonunda mevcut olabilecek olan, heteronükleer eşleşme etkilerinin tamamını ortadan kaldırır. İkinci seçici olmayan 90° proton pulsu (H_A dan H_M magnetizasyon transferini başlatan puls) A ve M protonlarına birbiri arkasına uygulanan yarı seçimli 90° , iki hayali pulstan meydana geldiği düşünülebilir. Hayali 90° H_A pulsu dikey H_A magnetizasyonunu değiştirir. Çünkü H_A H_M ile eşleşmiştir. Sonuçtada H_M dikey magnetizasyonuna katkıda bulunur. Hayali M pulsu bu dikey M magnetizasyonunu döndürerek y eksenine uzanmasını sağlar. Transfer edilmiş magnetizasyon bileşeni tam 90° lik magnetizasyon transfer pulsundan sonra ters fazdadır ve + y ile -y ekseni boyunca uzanır [Şekil 7.40 (c)]. Bunu takip eden gecikme zamanı Δ_1 'de iki puls uygulanır. 1B proton ve ^{13}C spektrumları yan eksenlere çizilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



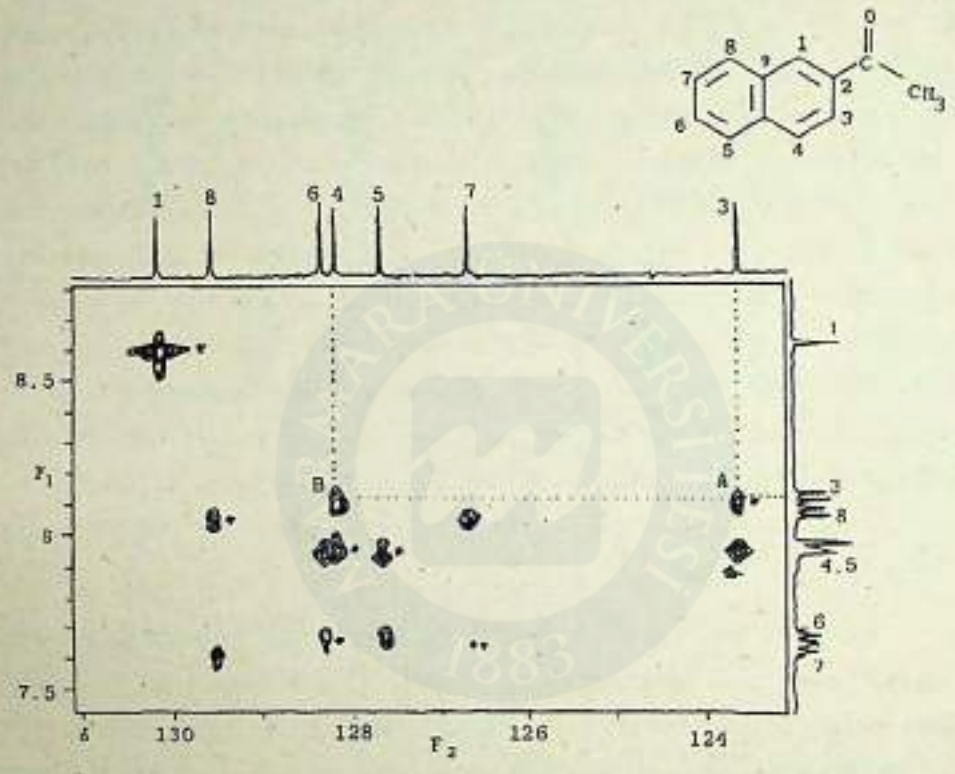
Şekil 7.40 Heteronükleer Relay Koherens Transfer (RCT) deneyi için puls sırası ve magnetizasyon vektörleri A ve M'in davranışlarına etkisi. A ve M' deki indeksler eşleşmiş proton (α veya β) ve ^{13}C nükleusları (a veya b) 'nin spin konumlarını temsil etmektedir.

Gecikme zamanın ortasında uygulanan 180° lik bir proton pulsu, proton kimyasal kaymasından ve heteronükleer eşleşmelerden doğan presesyonları bastırırken J eşleşmesinden ortaya çıkan presesyonları etkilemez. Δ aralığının bitiminden önce $\Delta_{1/2}$ zamanında [ki bu da $1/(4J_{mx})$ ' e eşit tutulur] uygulanan 180° ^{13}C pulsu ^{13}C nükleuslarının spin konumlarını değiştirir ve Δ zaman aralığının sonunda heteronükleer M çoklu vektörlerinin ± y ekseni boyunca uzanmasını sağlar [Şekil 7.40 (f)]. INEPT deneyinde olduğu gibi 90° proton pulsu, 90° ^{13}C pulsu ile aynı anda uygulanır. Bu M protonlarından ^{13}C nükleuslarına magnetizasyon transferinin gerçekleşmesini sağlar. Her iki frekans bölgesinde dörtlü tespitin başarılması için (yani ^{1}H ve ^{13}C ışınlandırma frekansının spektral sınırlarının ortasına pozisyonlandırmak için) ilk proton pulsu fazı ve son karbon pulsu x, y, - x ve - y' den döndürülerek alternatif olarak eklenir ve çıkartılır. Orijinal relay tekniğinin bu uyarlanmış şeklinin kullanılması, duyarlılıkta $\sqrt{2}$ kadar bir iyileştirmenin elde edilmesini sağlar.

Bu aklımıza şu soruyu getirebilir. Geleneksel heteronükleer 2B-kayma bağdaşmış spektrumlarının ve relay koherens transfer spektrumlarının elde edilmesi için ne kadar madde gerekeceğidir. Daha önce bahsedildiği gibi duyarlılık NMR spektrometresinin rezonans frekansı arttıkca artmaktadır. 300 MHz ' lik bir alette 0,02 M (yani molekül ağırlığı 400 olan bileşikten 20 mg.) madde, 12 saat süre ile aletin kullanılması koşulu ile, 2B- ^{1}H-^{13}C kayma bağdaşımlı bir spektrumun kayıdı için gereklidir. Koherens transfer fonksiyonları bir birim değerinin altında olduğunda yaklaşık 4 defa daha çok madde relay spektrumlarını kayıt etmek için kullanılır (yani molekül ağırlığı 400 olan maddeden 80 mg gerekir).

Şekil 7.41'de 2-Asetonaftalinin 2B - tepe grafiği 2B - heteronükleer relay koherens transferine örnek olarak verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

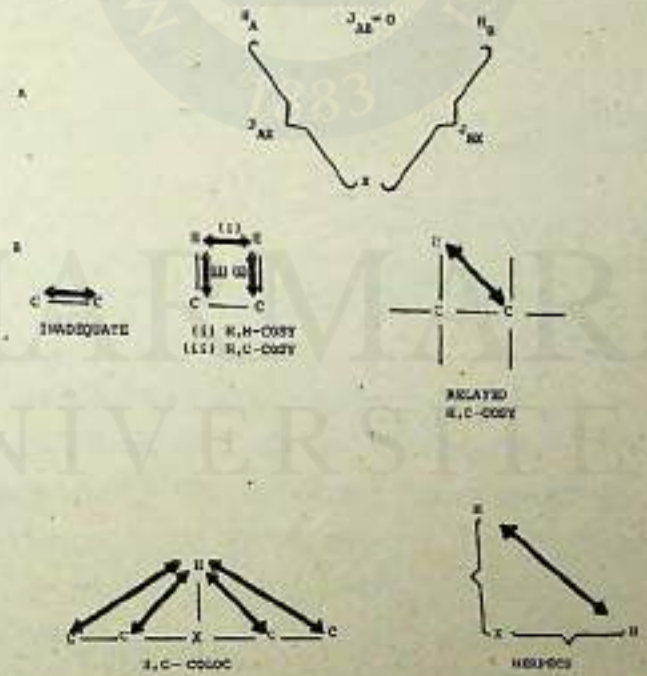


Şekil 7.41 2-Asetonaftalinin 2B-heteronükler relay koherens transfer (RCT) spektrumu. Yıldızlarla işaret edilmiş olan çapraz pikler relaysiz magnetizasyondan dolayı tespit edilen normal heteronükleer kayma bağdaşmış deneyine aittir.

Direkt relaysiz eşleşme girişimlerinden doğan frekanslar yıldız ile gösterilmiştir ve bunlar geleneksel COSY deneyi ile tespit edilir. A ile işaretlenmiş çapraz pik C-3 ile dikey eksenden A çapraz pikine karşılık gelen protonlar arasındaki direkt eşleşmeyi gösterir (noktalı çizgilere bakın). Çapraz pik B 4 diye işaretlenmiş karbon ile indirekt olarak eşleşmiş aynı protonları göstermektedir. Bundan dolayı karbon 3 karbon 4'ün komşusu olmalıdır. Aynı şekilde, karbon 5 ve karbon 6 veya karbon-7 ve karbon-8 bağlantıları Şekil 7.41'den tespit edilir.

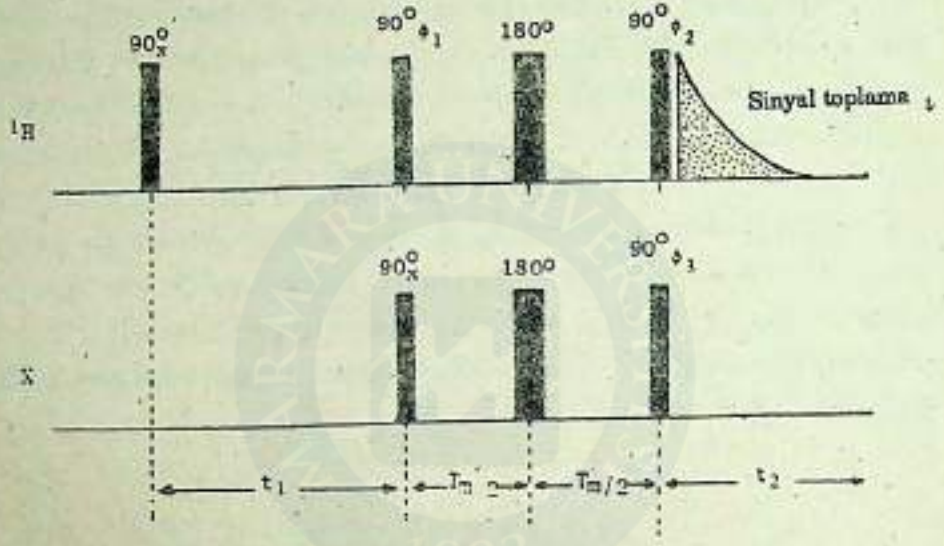
7.4.1 Heteronükleer Relay Proton Bağdaşmış Spektroskopisi (HERPECS)

Relay koherens transfer deneyinde ilk işlem başlangıç homonükleer magnetizasyon transferidir (yani proton A ' dan proton B'ye). Sonra koherens, üçüncü bir nükleusa relay edilir bu proton (homonükleer relay) veya değişik bir nükleus olabilir (örneğin ^{13}C, heteronükleer relay). Son zamanlarda relay deneyinin değişik şekli geliştirilmiştir. Bu metotta koherens heteronükleer spinlere ilk önce transfer edilir (^1H - X heteronükleer kayma bağdaşımı). Sonra koherens üçüncü bir nükleusa relay edilir proton ise (X-^1H koherens transfer) gözlenen nükleustur. Bu şekilde direkt olarak birbirleri ile eşleşmeyen fakat ikisinin de eşleştiği ortak bir nükleusu bulunan protonları bağdaştırmak için koherens transferi yapılır (Şekil 7.42 A). Kulanılan puls sırası Şekil 7.43'de gösterilmiştir. H-H, H-C veya C-C bağlantılarını tespit eden bazı metodlar Şekil 7.42 B'de özetlenmiştir.



Şekil 7.42 (A) Heteronükleer relay proton bağdaşmış spektroskopisi (HEPECS). Ilk önce koherens H_A nükleusundan, heteronükleer spin X'e transfer edilir, sonra relay edilerek üçüncü nükleus H_B tespit edilir. (B) INADEQUATE, H-H-COSY, ve H-C-COSY, relay edilmiş H,C-COSY, H,C-COLOC ve HERPECS deneylerinin şematik gösterilmesi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



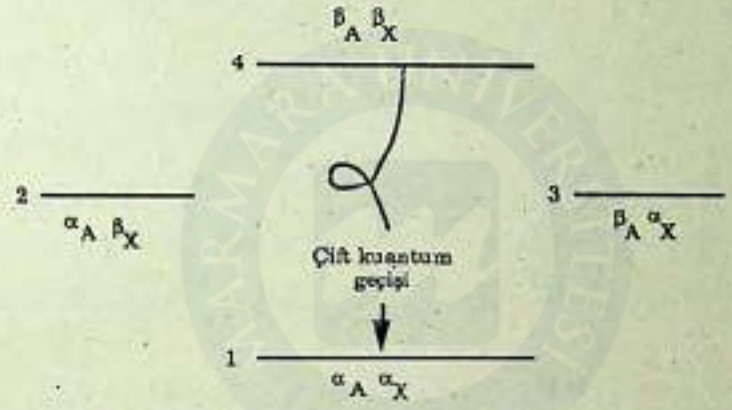
Şekil 7.43 HERPECS deneylerinin puls sırası

7.5 Çift-Kuantum Koherensi

7.5.1 Çift Kuantum Koherensi ile Karbon-Karbon Bağlantı Grafikleri

Daha önceki kısımlarda bir boyutlu INADEQUATE deneyinde doğal bollukta düzeni bozulmamış uydu spektrumlarından ^{13}C-^{13}C eşleşmelerinin bulunacağını tartışmıştık. ^{13}C nükleusunun doğal bolluğu %1 olduğundan, iki ^{13}C nükleusunun yan yana bulunma şansı da (0,01 x 0,01) onbindebirdir. Bu küçük zayıf girişimleri tespit etmek için normal olarak 100 defa daha kuvvetli olan ve tek başına bulunan ^{13}C sinyalinin bastırılması gerekmektedir. INADEQUATE belirlemesi, her bir karbon-karbon bağına aynı aralıklı ^{1}Jcc , bir çift uydu ayrılarak yapılır. Eğer molekülde on veya daha fazla karbon bulunuyorsa bu şekildeki belirlemeler özel bilgisayar programsız oldukça zordur.

AX gibi iki spin sistemde A ve X nükleusları o şekilde etkileşirler ki bunlar bazı ortak enerji seviyelerine sahip olabilirler ve bu enerji seviyelerini başlatmak için bazı özel puls sırası kullanılabilir. AX sistemi için enerji seviyesi diyagramı Şekil 7.44'te verilmiştir. Seviye 1 ve 4 arasındaki geçiş "çift kuantum" geçişidir. Termal dengedeki bir sisteme seçici olmayan bir pulsun uygulanması tekli kuantum koherensine neden olurken, eğer sistem dengede değilse bu puls çoklu-kuantum koherensine neden olur.



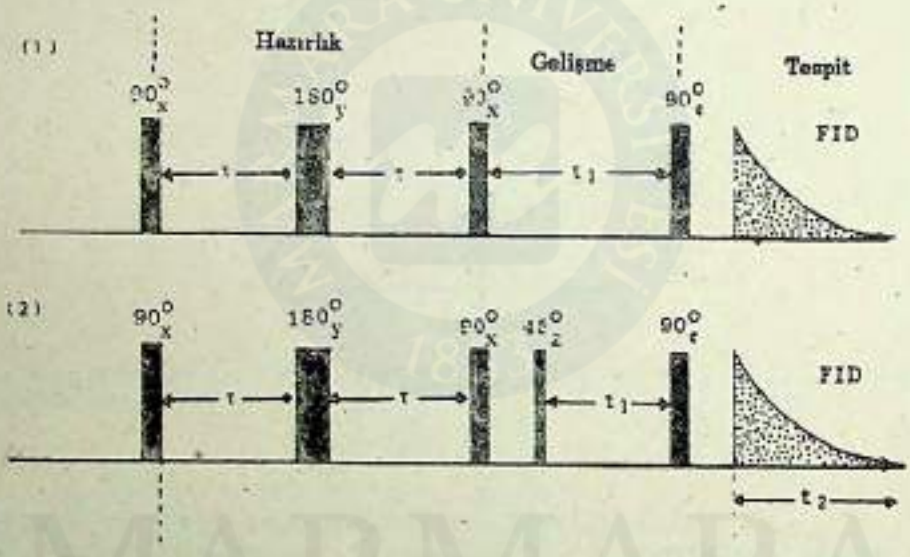
Şekil 7.44 AX spin sisteminin enerji seviye diyagramı. Seviye 1 ve 4 arasındaki geçiş "çift kuantum" geçişidir.

Çift veya çoklu-kuantum koherensi olduğu gibi tespit edilemez fakat bu X spin sistemine uygulanan 180° 'lik seçici pulsu ile tek-kuantum koherensine çevirilir (veya x', y'- düzlemine gözlenebilir magnetizasyona çevrilme). Bu da sinyallerin faz kaymalarına neden olarak istenmeyen ^{13}C'a bağlı olmayan diğer karbonların, ^{13}C-^{13}C eşleşmelerinden doğan ikili çiftlerin fark edilmesini sağlar.

Çoklu-kuantum koherensinin yaratılması için birkaç metod vardır. 2B - INADEQUATE spektrumunun kayıt edilmesini sağlayan puls sırası Şekil 7.45'de verilmiştir. Puls sırası birbirine benzer iki puls sırasından oluşmuştur. Sıra (1) ' de normal 1B-INADEQUTE deneyi t_1'in küçük sabit bir değere ayarlanması ile yapılır. τ Değerlerinin uygun bir şekilde seçilmesi ile [$\tau = (2n+1) / (4J_{cc})$ burada n = 0, 1, 2. ..] t_1'ın

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

başlangıcında çift kuantum koherensi yaratılır. Bu çift kuantum koherensi eşleşmiş iki ^{13}C'nun kimyasal kaymasının toplamına göre t_1 süresinde gelişir ve 90°'lik bir pulsun uygulanması ile tekrar transvers magnetizasyonuna çevrilir. N-tipi veya P-tipi piklerin ortadan kaldırılması faz çevrimi ile etkilenir ki bu da sıra (2)' de 45° ' lik bir pulsun uygulanmasını ve alıcı fazının -90° kaydırılmasını gerektirir.



Şekil 7.45. 2B -INADEQUATE deneyinin puls sırası. (1) ve (2) puls sıraları alternatif olarak uygulanarak pozitif ve negatif pikler ayırt edilir.

Eşleşmiş spin sisteminin çift kauntum frekansına karşılık gelen miktarının, 1B-INADEQUATE spektrumunda mevcut bulunan bağlanmış karbon atomlarından gelen her bir ikili çiftin ikinci bir eksene kaydırılması ile t_1'in yavaş yavaş artan değerlerinde bir seri spekrumların kayıt edilmesiyle 2B karbon-karbon bağlantı grafikleri ya-

ratılabilir. Bu çift kuantum frekansı bağlanmış iki ^{13}C nükleusunun ν_A ve ν_X kaymasına ve dörtlü tespit modunda ^{13}C spektrumunun merkezinde sabit tutulan ν_0 uyarma pulsunun frekansına bağlıdır.

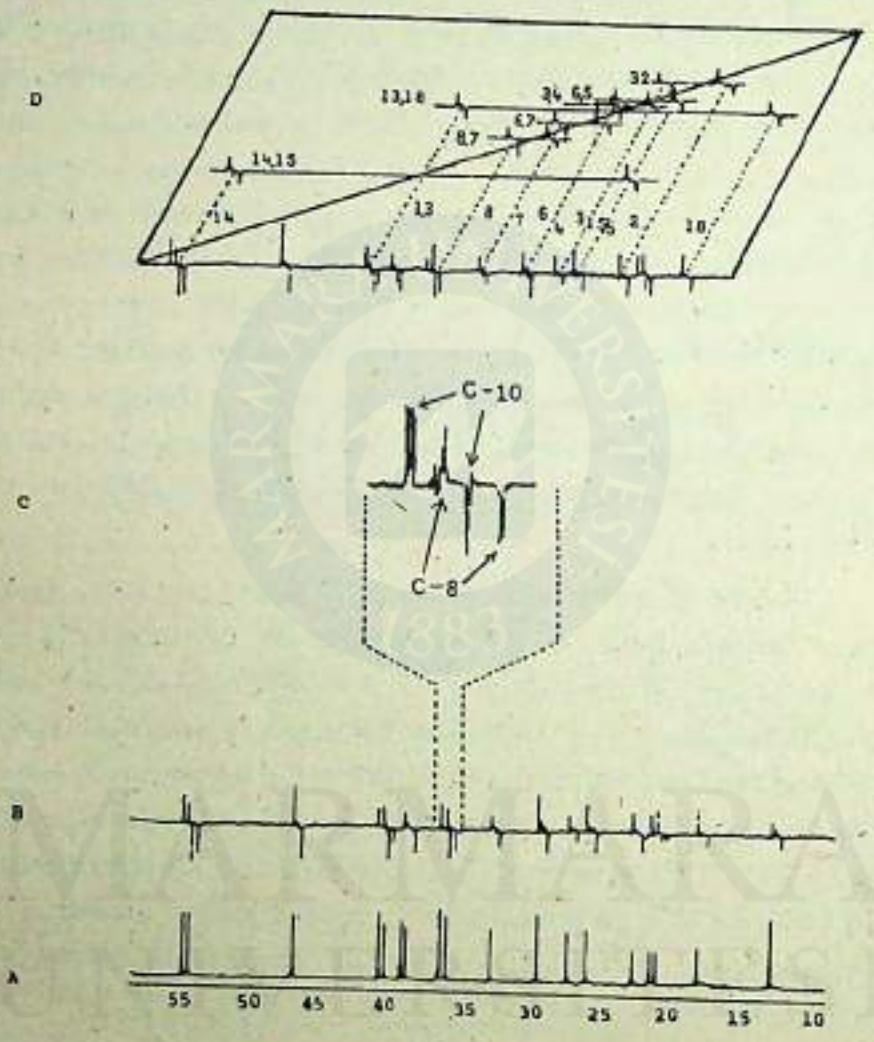
t_2 Bölgesinde yapılan ilk Fourier transform sinyalleri bunlara karşılık gelen çift kuantum frekansı ile modüle edilmiş bir seri ^{13}C-^{13}C uydu spektrumlarını verir. t_1 Bölgesinde ikinci bir Fourier transformu, iki boyutlu grafikte t_2 ekseninde ^{13}C-^{13}C eşleşme bilgisini ve kimyasal kaymaları, ve t_1 ekseninde ^{13}C - ^{13}C skalar eşleşme bilgisini verir. Bağlanmış ^{13}C - ^{13}C nükleuslarının ortak bir çift kuantum frekansları olduklarından, eşleşmiş nükleusların çift-kuantum frekansına karşılık gelen, ayrı bir yatay çizgide uzanan herbir ^{13}C-^{13}C sistemi için iki çift ikili bulunacaktır. Deneysel parametreler o şekilde ayarlanır ki iki çiftli tek bir köşegen çizgisinin her iki yanında eşit uzaklıklarda görünürler. Bu da tanı ve hatalı piklerden kaçınmak için büyük bir kolaylık sağlar (köşegen çizgisinin çevresinde hatalı pikler simetrik bir şekilde oluşmazlar).

Şekil 7.46 A ' 5 α- androstanın geniş band ayrıştırılmış spekrumunu gösterirken, Şekil 7.46 B bu molekülün 1B - INADEQUATE spektrumunu göstermektedir. C-10 ve C- 8' in ^{13}C çiftli sinyali Şekil 7.46 C' de büyütülmüş bir şekilde verilmiştir. Böylece C-10 sinyali (bir seri yukarı ve aşağı çevrilmiş pikler) C-1, C-19, C-9 ve C-5 karbonları ile eşleşmeleri gösterir. Aynı şekilde C-8 sinyali C-7, C-9 ve C-14' le eşleşmeleri gösterir. Şekil 7.46 D' de gösterilen 2B - INADEQUATE, spektrumu altta 1B - INADEQUATE' i göstermektedir ve eşleşen karbon atomunun pikleri değişik yatay eksenlerde çıkarak 2B grafikte belirlemeyi kolaylaştırmıştır.

Diğer bir örnek ise, geniş bant ayrıştırılmış ^{13}C-NMR altta verilmiş sakkarozun 2B - INADEQUATE spektrumu Şekil 7.47' de verilmiştir. Buradan, aynı yatay çizgi üzerinde uzanmış çiftlilere bakılarak karbon-karbon bağlantıları kolayca belirlenir ve birbirine bağlanmış iki karbon atomunun kimyasal kaymalarından da bağdaşmalar bulunur.

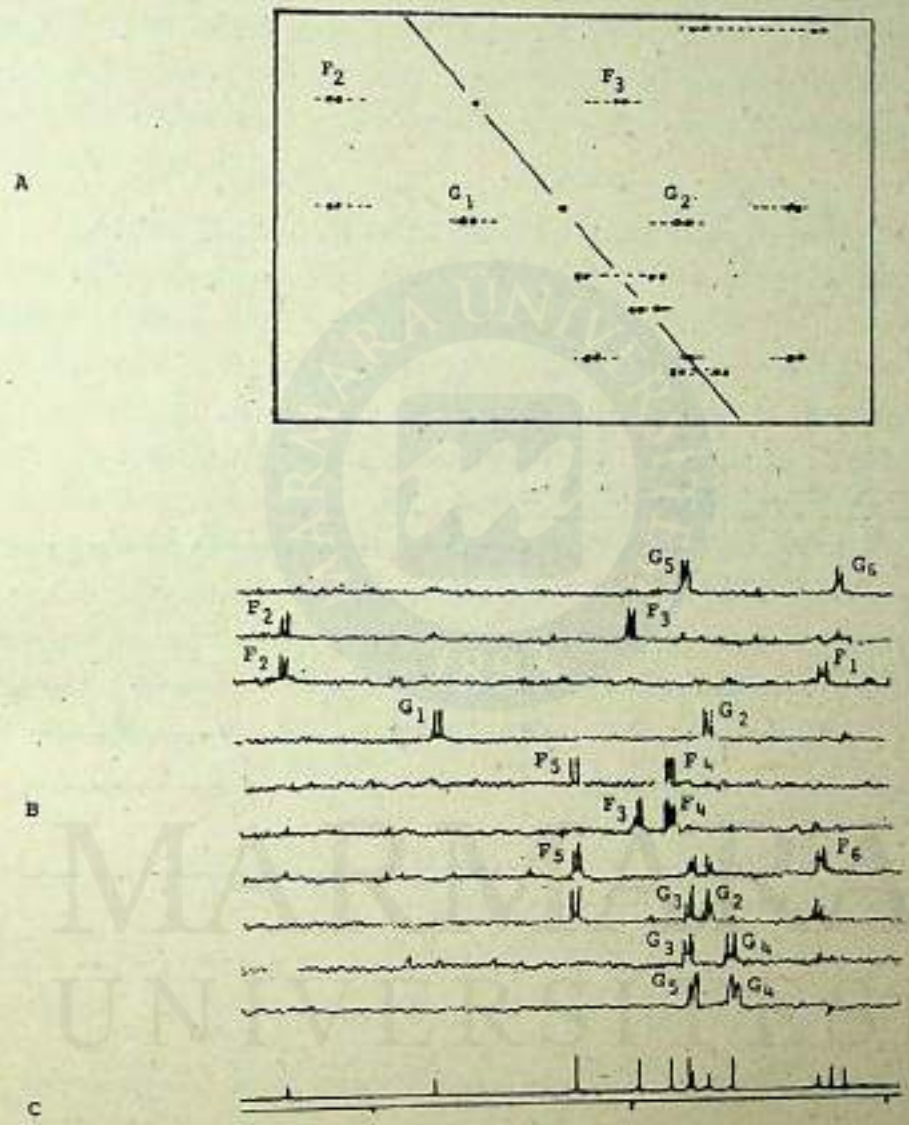
Diğer bir örnek ise etil bütil ketonun 2B - çift kuantum koherens (2B-DQC) NMR' si dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



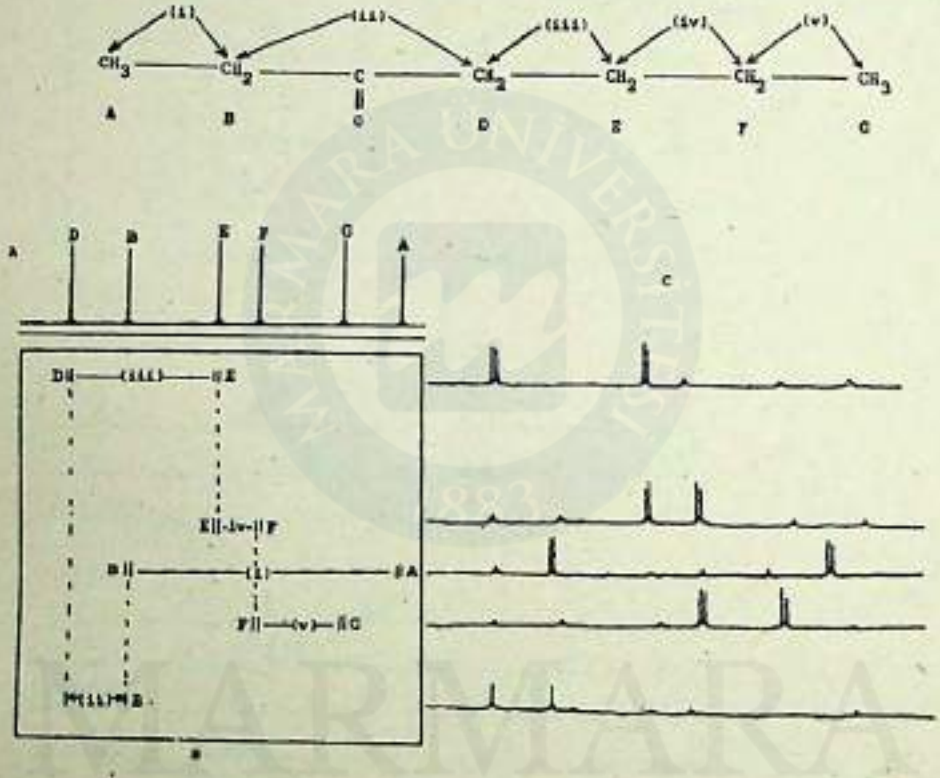
Şekil 7.46 (A) 5 α-Androstanın geniş bant ayrışmış spektrumu (B) 1B - INADEQUATE spektrumu. (C) C-8 ve C-10 bölgesinde ^{13}C-^{13}C eşleşmelerinin genişletilmiş hali (D). 5 α-Androstanın 2B - INADEQUATE spektrumu ^{13}C-^{13}C eşleşmeleri, köşegen çizgisinin her iki yanında simetrik olarak yatay çizgiler üzerine yayılarak, belirlemeleri büyük ölçüde kolaylaştırmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.47 (A) Sakkarozun ^{13}C 2B - INADEQUATE spektrumu. Eşleşmiş karbon atomları köşegen çizgisinin her iki yanında simetrik olarak uzanır. (B) matriksin satırları şeklinde çizilmiş ^{13}C-2B INADEQUTE spektrumu. (C) Geniş bant ayrıştırılmış ^{13}C-NMR spektrumu.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.48 Etil bütil ketonun 2B - INADEQUATE spektrumu: (A) Geniş bant ayrıştırılmış spektrumu; (B) Eşleşmeleri belirlenmiş 2B-INADEQUATE spektrumu (C) B gibi fakat matriks sırası şeklinde çizilmiştir.

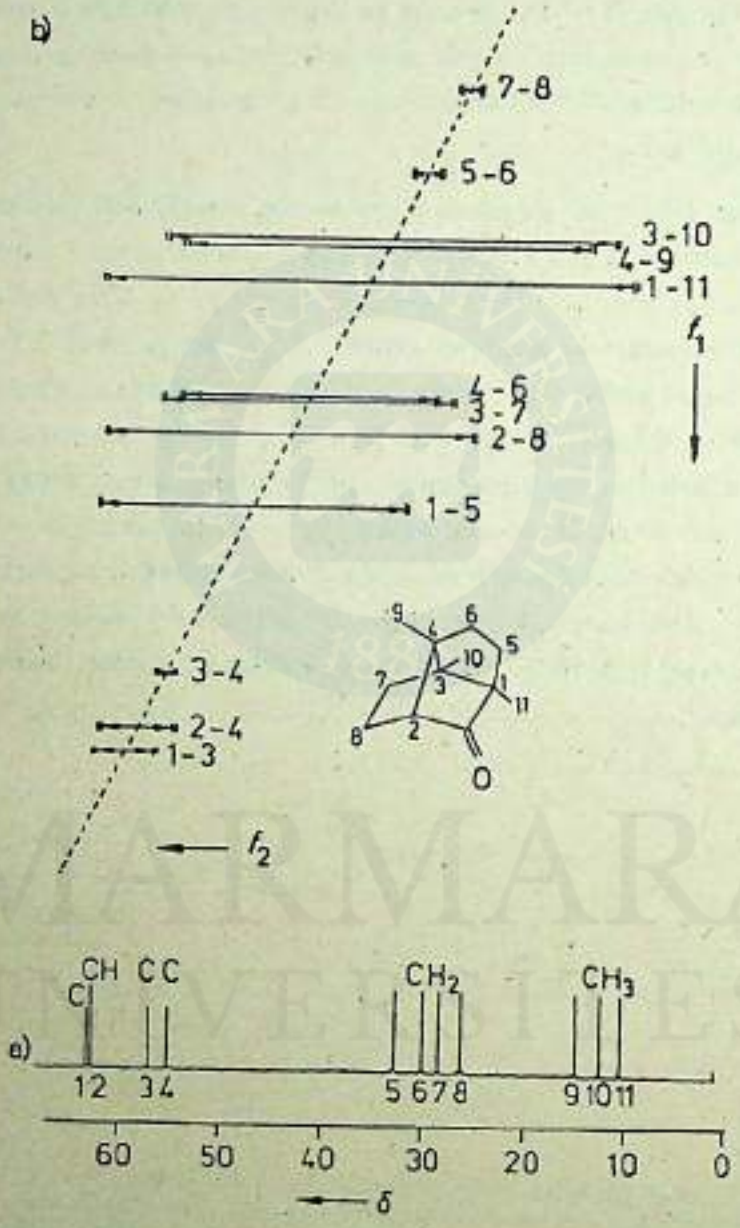
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Şekil 7.48 A altı metilen ve metil karbon atomları belirlenmiş geniş-bant ayrışmış bir boyutlu ^{13}C spektrumunu göstermektedir. Şekil 7.48 B' de gösterilen 2B-DQC spektrumu her bir karbon için aynı yatay çizgi üzerinde iki çift uydu içerir (A ve G atomları molekülün sonunda bulunduklarından sadece bir çift uydu piki verir). Kabonil grubuna α konumunda bulunan B ve D arasındaki 1,3 girişimi ise çiftleşmemiş uydulara karşılık gelir.

Karbon D' den E' ye sonra F' ye ve son olarakta G' ye simetrik olarak ilerlenirse, bütil zincirinde hangi karbonun hangi karbonla eşleşmiş olduğu belirlenir. Aynı şekile D' den B' ye ve A' ya ilerlenirse etil karbon atomları ve karbonil grubunun her iki yanındaki D ve B girişimleri tespit edilir. Uydu sinyallerini 1B spektrumda bağdaştırmak çok daha kolaydır çünkü kimyasal kaymalar (yatay eksen üzerinde) değişmeden kalırlar. Bu metodun en büyük olumsuzluğu deneyin duyarlılığının çok düşük olmasıdır, birkaç yüz miligram maddeye ve iyi bir spektrumun elde edilmesi için saatlerce zamana gereksinim vardır. Bu olumsuz koşulara karşın, bütün karbonlar arasındaki bağlantıları verdiği için, bir organik molekülün iskeleti hakkında faydası tartışılmaz bilgiler sunar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

ÖRNEK 1 [J. Buddrus, H. Bauer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 629]



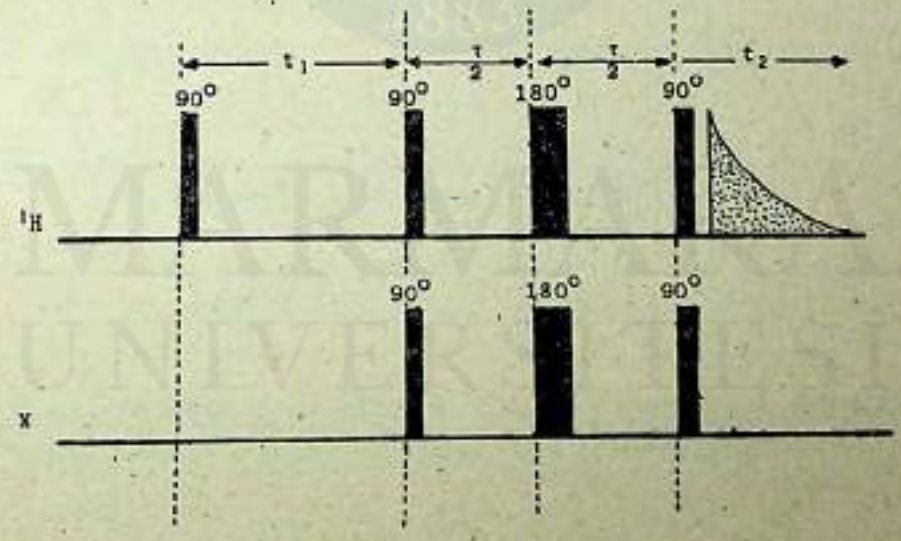
Yukarıda gösterilen bileşiğin 100-MHz ^{13}C-NMR spektrumu (1,2 g + 10mg [Cr (acac)$_3$] 1,5 ml $CDCl_3$ içerisinde)

a) Normal ^{13}C spektrumu (alifatik bölge)

b) 2B - INADEQUATE spektrumu

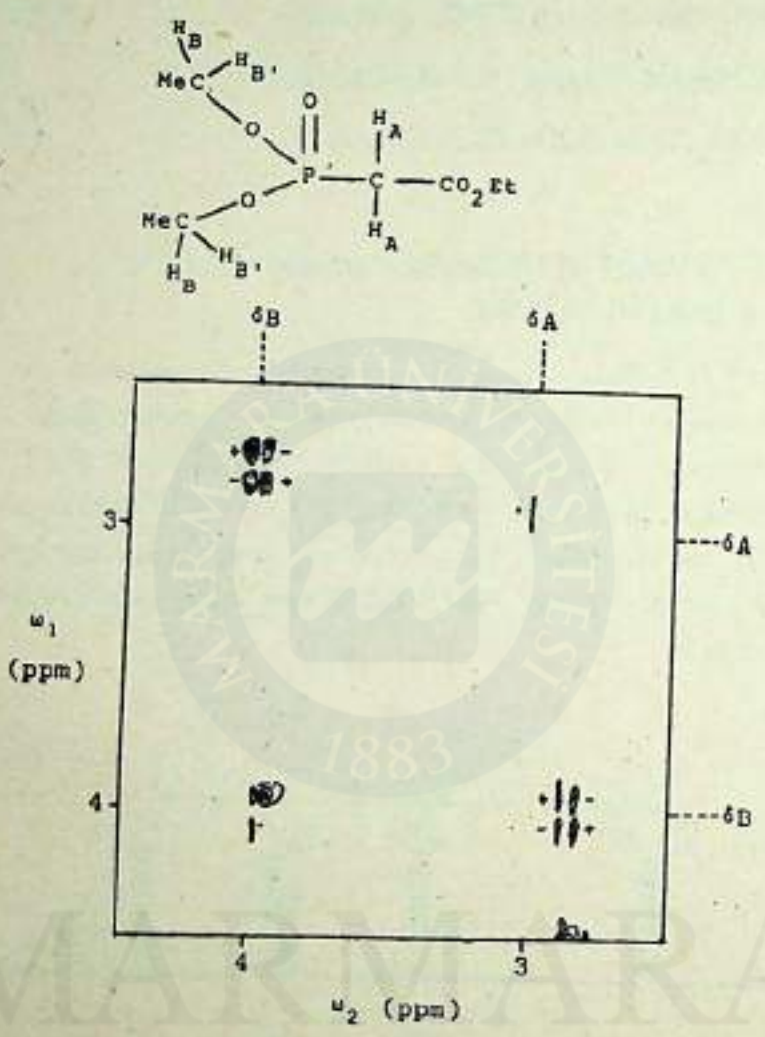
7.6 X-Relay ^1H-^1H Bağdaşım Spektroskopisi (X- Relay ^1H-^1H-COSY)

X-X-H Bağlantılarının direkt olarak tespit edilmesi için yeni bir heteronükleer relay koherens transfer spektroskopi metodu geliştirilmiştir. Bu metotta kullanılan puls sırası Şekil 7.49' da gösterilmiştir. Trietilfosfono asetatın ^{31}P-relay ^1H-^1H-COSY spekturumu Şekil 7.50' de verilmiştir. ^{31}P nükleusu ile eşleşmiş bulunan hem proton A ve hem de B, ^{31}P-relay ^1H-^1H COSY spektrumuyla doğru bir şekilde belirlenmiştir.



Şekil 7.49 X - Relay ^1H-^1H COSY deneyi için puls sırası

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 7.50 Trietilfosfonoasetatın ^{31}P-Relay ^{1}H-^{1}H COSY spektrumu. Çapraz pikler $H_A \leftrightarrow {}^{31}P \leftrightarrow H_B$ eşleşme yoluyla H_A ve H_B protonları arasındaki bağlantının tespitini gösterir.

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

1. G.C.Levy, Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy, Wiley-Interscience, New York (1984).

2 D. Shaw, Pulsed Fourier Transform NMR Spectroscopy, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1979).

3. F.W., Wehrli; T.Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, Heyden and Son Ltd., London (1978).

4. E.Breitmaier; W., Voelter, ^{13}C-NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim (1978).

5. C. Brevard; P.Granger, Handbook of High Resolution Multinuclear NMR, John Wiley and Sons New York (1981).

6. H. Günter, NMR Spectroscopy, JohnWiley and Sons, New York (1980).

7. A.E. Derome, Modern NMR Techniques for Chemistry Research, Pergamon Press, Oxford, (1988).

8. E.Breitmaier; G.Bauer, ^{13}C-NMR Spectroscopy A Working Manual with Exercises, MMI Press, (1984).

9. Atta-ur-Rahman, Nuclear Magnetic Resonance Basic Principles, Springer Verlag, New York (1986).

10. J.B. Lambert; H.F. Shuruell; D.Lightner; R.G. Cooks, Introduction to Organic Spectroscopy, Macmillian Publishing Company, New York, (1987).

11. A. Kumar, Two-dimensional spin-echo NMR spectroscopy: a general method for calculation of spectra. *J.Magn Resonance*, 30, 227 (1978).

12. A. Bax, A.F. Mehlkopf, J.Smidt, A fast method for obtaining 2D J-resolved absorption spectra, *J.Magn. Resonance*, 40, 213 (1980).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

13. B. Wright; R.L. Hughes; S.S. Qureshi; A.H. Davidson, *Magn. Reson. Chem* 26, 1062, (1988).

14. D.L. Turner, The measurement of coupling constants from two-dimensional NMR spectra, *J.Magn. Resonance*, 39, 391 (1980).

15. K. Nagayama, A. Kumar, K.Wurtrich, R.R. Ernst, Experimental techniques of two-dimensional correlated spectroscopy, *J.Magn. Resonance*, 40, 321 (1980).

16. A.Bax, R.Freeman, COSY, COSY-45, F_1 decoupling, *J.Magn. Resonance* 44, 542 (1981).

17. L.Muller, A. Kumar, R.R. Ernst, Two-dimensional carbon-13 NMR spectroscopy *J.Chem. Phys* 63, 5490 (1975).

18. G. Bodenhausen, Heteronuclear J spectroscopy, *J. Magn. Resonance* 39, 175, (1980).

19. L. Muller, Off-resonance decoupling in ^{13}C-D NMR, *J.Magn. Resonance* 38, 79 (1980).

20. A.G. Avent, R.Freeman, NMR spin-lattice relaxation studied by magnetization transfer, *J. Magn. Resonance* 39, 169 (1980).

21. A. Bax, G.A. Morriss, An amproved method for heteronuclear chemical shift correlation by two-dimensional NMR, *J.Magn. Resonance* 42, 501, (1981).

22. A. Bax, R. Freeman, Relative signs of couplings, ^{1}H- ^{13}C 2-D, *J. Magn. Resonance* 45, 177 (1981).

23. P.H. Bolton, G. Bodenhausen, Resolution enhancement, coherernce tansfer echoes. *J.Magn. Resonance* 46, 306 (1982).

24. O.W. Sorensen, R. Freeman, T.A. Frenkiel, T.H. Mareci, R Schuck, Observation of Carbon-13, Carbon-13 coupling with enhanced sensitivity *J.Magn. Resonarce*, 46, 180 (1982).

25. A.Bax, Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids, Delft University Press, Delf, Holland (1982).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

26. R.Benn H. Günther, Modern Pulse Methods in High Resolution NMR Spectroscopy, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 22, 350 (1983).

27. G.Wagner, Two Dimensional Relayed Coherence Transfer-NOE Spectroscopy, *J. Magn. Resonance* 57, 497 (1984).

28. S. Macura, N.G Kumar, L.R. Erown, Homonuclear Relayed Double Quantum 2D NMR Spectroscopy, *J. Magn. Resonance* 60, 99 (1984).

29. H.Kessler, W.Bermel, C. Griesinger, Recognition of NMR proton spin systems of cyclosporin a via heteronuclear proton,carbon long range couplings, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 1083 (1985).

30. R.Benn, A. Rufinska, High Resolution Metal-NMR Spectroscopy of Organometallic Compounds, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25, 861 (1986).

31. J.Buddrus, H.Bauer, Direct Identification of Carbon Skeleton of Organic Compounds Using Double Quantum Coherence ^{13}C-NMR Spectroscopy. The INADEQUATE Puls Sequence. *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* 26, 625 (1987).

32. W. Von Philipsborn, R.Müller, ^{15}N-NMR Spectroscopy-New Methods and Applications, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25, 483 (1986).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A

AB spektrumu 125,151
AB_2 spektrumu 152
ADEP spektrumu 225
Alan taraması 32
Aldehidler
karbon,13 kimyasal kaymaları 89,108,113
Alkanlar
karbon-13 kimyasal kaymaları 89,104,105
Alkenler
karbon,13 kimyasal kaymaları 89,106
proton kimyasal kaymaları 82,83,106
Alkinler
karbon,13 kimyasal kaymaları 89
Allilik eşleşme 148
Amber, karbon-13 NMR spektrumu 57
Amprik formül 4,5
5α-androstane
kontur grafikleri 279
proton ayrıştırılmış spektrumu 279
2B-J-ayrımlı yığın grafiği 279
2-Asetonaftalin
RCT spektrumu 337
AX spekturum 23
A_2X_2 spektrumu 24, 128
A_2X_3 spektrumu 26, 128
Ayrıştırma (decoupling)
farkı 207
geçitli 210
rezonans ötesi 206
seçici spin 206

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Azot-15 eşleşmeleri 140,141,142
Azot-14 kuadrıpolar etkileri 214

B

Boltzmann dağılımı 14
n-Bütanol
2B-proton-proton sıfır kuantum spektrumu 313

C

COLOC spektrumu 299-302
puls sırası 300
COSY spektrumu 308-314
COSY-45 313
COSY - 90 313
COSY-NOESY karşılaştırması 299-302

Ç

Çapraz polarlaşma 246
2B-Çift-kuantum koheransı 340,341
Çoklu ışınlandırma 202
Çoklu kuantum koheransı 341

D

DANTE puls sırası 264
DEPT 254
2B-DEPT heteronükleer kayma bağdaşımlı spektrumu 297
puls sırası 297
DEPT puls sırası 256
karbon multiplisitesinin tespiti 257
CH sistemine ekisi 257
Devamlı dalga spektrumu (CW) 32
Dimagnetik anizotropi 67-77
Diamagnetik duyarlılık 71
Diamagnetik perdeleme 67,68
Diasteromerler3
Dinamik işlemler 191
DISCO spektrumu 316

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

DNMR 191
Doğal bolluk 45
Doymamışlık sayısı 5,6
2B-DOC spektrumu 340,341,342
Duyarlılık 45

E

Elektromagnet 40
Elektromagnetik spektrum 10
Elektronik absorpsiyon spektroskopisi 9,10
Enantiomerlik 3
Enantiotopik nükleus 125,126
Enerji seviye diyagramı
    AX spin sistemi 249,340
    CH spin sistemi 248
Eşitlik
    kimyasal 128
    magnetik 128
Eşleşme
    karbonil grupları çapraz komşuları 301
Eşleşme sabitleri 22
    DISCO spektrumundan 316
Etanol
    2B-J-Ayrımlı spektrumu 290
    2B-NMR spektrumu 296
Etil bütil keton
    2B-DQC spektrumu 345
Etil grubu spin-spin yarılması 26,27
Etil krotonat, proton NMR spektrumu 35,36

F

Faz hatası 242,243
Fermi temas mekanizması 132
FID (Serbest İndüksiyon Bozulması) 59,271
Flor-19 eşleşmeleri 23,26,125,126,166,168

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Fosfor-31 eşleşmeleri 142,168
Fourier Transform NMR 58-60, 267-270

G

Geçitli ayrıştırma medodu 279
puls sırası 280
Geçitli spin-yankı ölçümleri (GAPSE)(SEFT) 236
Geminal eşleşmesi 137
Giromagnetik oran 14

H

Halka dönüşümü 52
Heteronükleer 2b-J-ayrımlı spektrumlar 283
2B-Heteronükleer NOE (HOESY) 330
2B-Heteronükleer relay koheransı 334
Hibridizasyonun kimyasal kaymaya ekisi 80,88
3-Hidroksibütirik asit
karbon-13 spektrumu 31
Homonükleer 2B-J-arımlı spekrumlar 284
Homonükleer kayma bağdaşımlı 2B-NMR 308

İ

İkinci derece etkiler 154
INADEQUATE (2B) 340,347
5α -androstanın spektrumu 343
INADEQUATE (1B) 258-265
n-oktanol 265
INEPT (1B) 248,253
INEPT (2B) 283
INEPT'e arşı DEPT 254-258
INEPT-INADEQUATE spekrumu 258
İzomerler
konformasyonel 3
İntegrasyon 34-36

J

Jeener Spektrumu 265-266

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kamfor
NOESY spektrumu 330
Karbon-13 eşleşmeleri 168
Karbon-karbon eşleşmesi 342-346
Karbon-13
kimyasal kaymaları 88
Amprik ilgiler 95-102
Çizelgeler 89, 104-119
Karbon multiplitesi
DEPT'le tespiti 254
INEPT'le tespiti 248
APT (GAPSE) ile tespiti 236
Karplus eğrisi 143
Karşılıklı değişim olayı 50-53
Katıların spektrumu 54
Kaydırma reaktifleri 1..1
Keto-enol tautomerliği 330
Ketonlar
Karbon-13 kimyasal kaymaları 93-108
Kimyasal kaymalar 67-123
Kimyasal perdeleme anizotopisi 67-78
Kinetik
NMR ile 191,192
Klorobenzen 242, 243
Koalisyon sıcaklığı 191
Kolesterol
APT spektrumu 245
2B-DEPT spektrumu 299
Kontur çizimleri 289-290
Kontur grafiği 279

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Korrelasyon (Bağdaşma)
uzun mesafe eşleşme ile (COLOC) 299-302
Kuadrıpolar nükleus 214

L

Larmor frekansı 225-228
Longitudinal magnetizason 228-230

M

Magnet
devamlı 40
elektro 40,49
süper iletken 40
Magnetik alan
B_0 39
B_1 39
B_2 43
Magnetik eşitsizlik 128,129
Magnetik moment 13,14
Magnetizasyon (M) 225-228
Magnetizasyon transferi 286-288
Menthol
INEPT spektrumu 254,255
ADEPT spektrumu 259
Metilasetat
karbon-13 NMR spektrumu 19
proton NMR spektrumu 19
β-Metilsellobiosid 284
Modülasyon kimyasal kayması 290
J-Modülasyonu 273,283,284
Molekül ağırlığı 4

N

Naftalin
proton kimyasal kayması 120
NMR'de çözücüler 42

NOE fark ölçümleri 225
NOESY spektrumu 329-330
Nükleer bağlantılar 340-349
Nükleer Overhauser etkisi 208,330

P

Pramagnetik perdeleme 77-78
Paskal üçgeni 28
Popülasyon transferi 254
    sinyal kuvvelendirmesine etkisi 254
Proton
    kimyasal kaymaları 80-88
    amprik ilgiler 94-98
    Çizelgeler 104-108
Puls NMR 58

R

Radyo frekans birimi 40
Radyo frekansı 40
Referans 33
Relaksasyon 47
    dipol-dipol 199
    NMR 47
    spin-örgü 194
    spin-spin 202
Relaksasyon zamanı 195
Relay koherans transferi (RCT) spektroskopi 340-344

S

Sakaroz 2B-INADEQUATE 342
SEFT ölçümleri 236
Shoolery kuralı 94
Sıfır kuantum koheransı 314
Şim sarımı 41
Sinyal avarajlaması 41
Sinyal-gürültü oranı 41

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Spin
nükleer 13
Spin-spin
relaksasyonu 202
yarılması 34-39
Spin-yankı 230-236
Stereoizomerleri-3

T

Tekrar etiketleme 286
Tetrametilsilan 33
Tobey-Simon kuralı 95
Toluen
karbon-13 NMR spektrumu 20
proton NMR spektrumu 20
Trisiklodekan türevleri 311, 312
T_1 spin-örgü relaksasyonu 195
T_2 spin-spin relaksasyonu 202

Y

Yankı modülasyonu 238
Yankı oluşumu
heteronükleer sistemde 230-235
homonükleer sistemde 230-235
Uydu spektrumu 162
Uzun mesafe eşleşmesi 29

V

W eşleşmesi 149

Z

Zaman bölgesi 58,265

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ISBN 975 - 400 - 064 - 6

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
TEKNİK EĞİTİM FAKÜLTESİ
DÖNER SERMAYE İŞLETMESİ
MATBAA BİRİMİNDE BASILMIŞTIR.