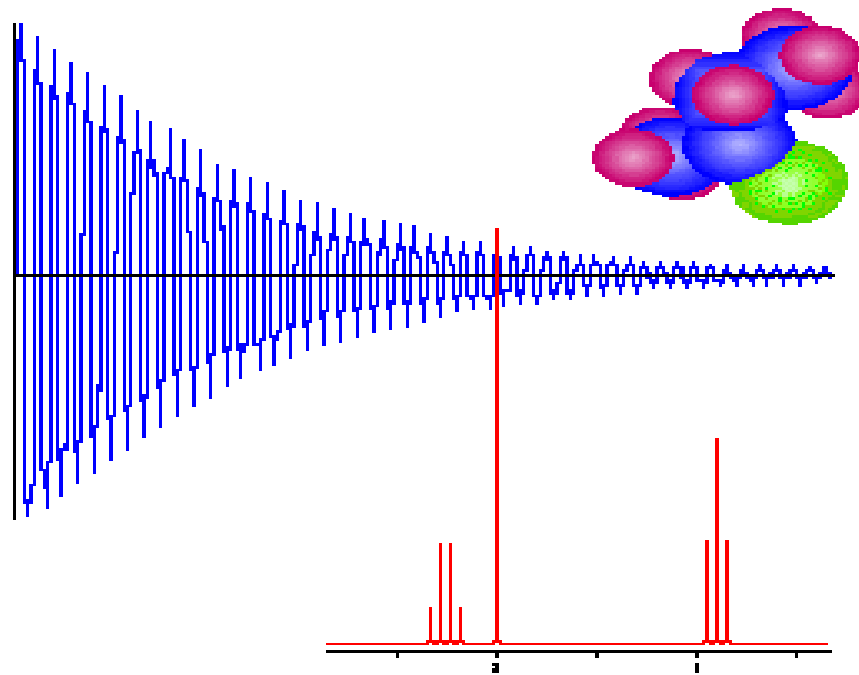


# NMR-SPEKTROSKOPIYA



# Nüvənin maqnetik xüsusiyyətləri

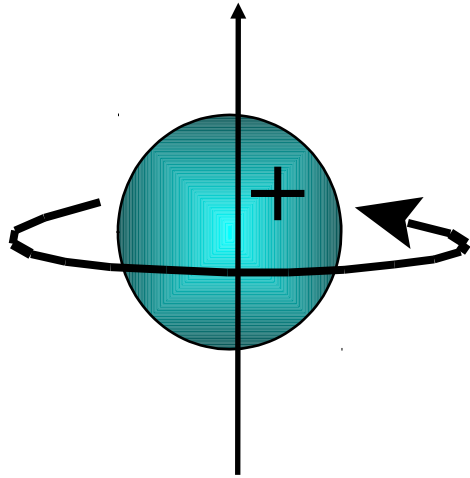
Maqnit momenti



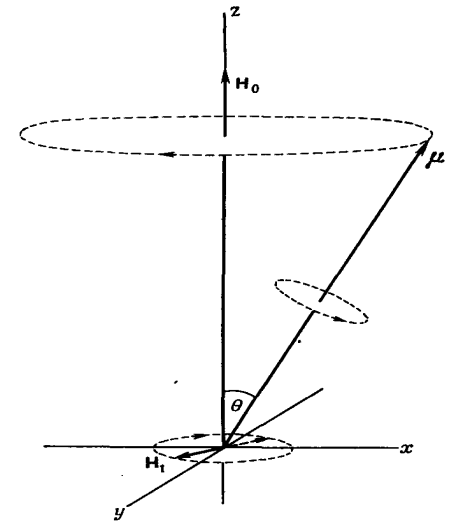
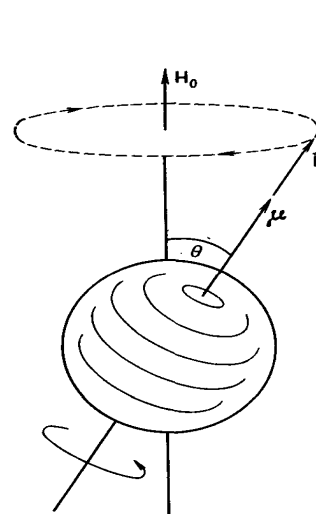
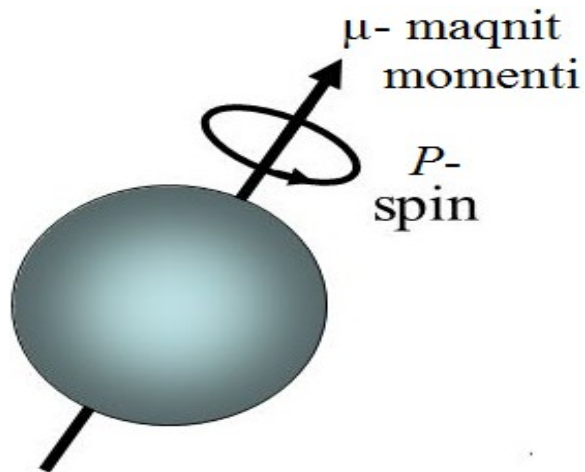
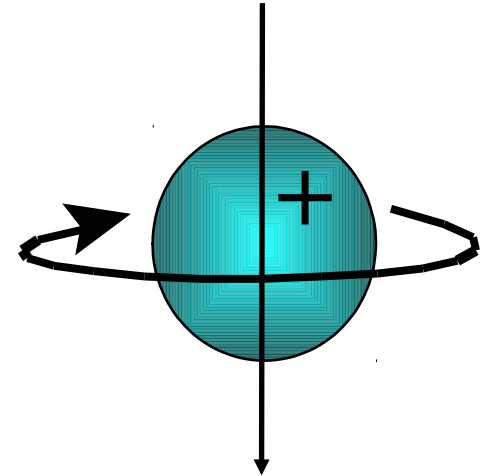
Qeyri-maqnetik

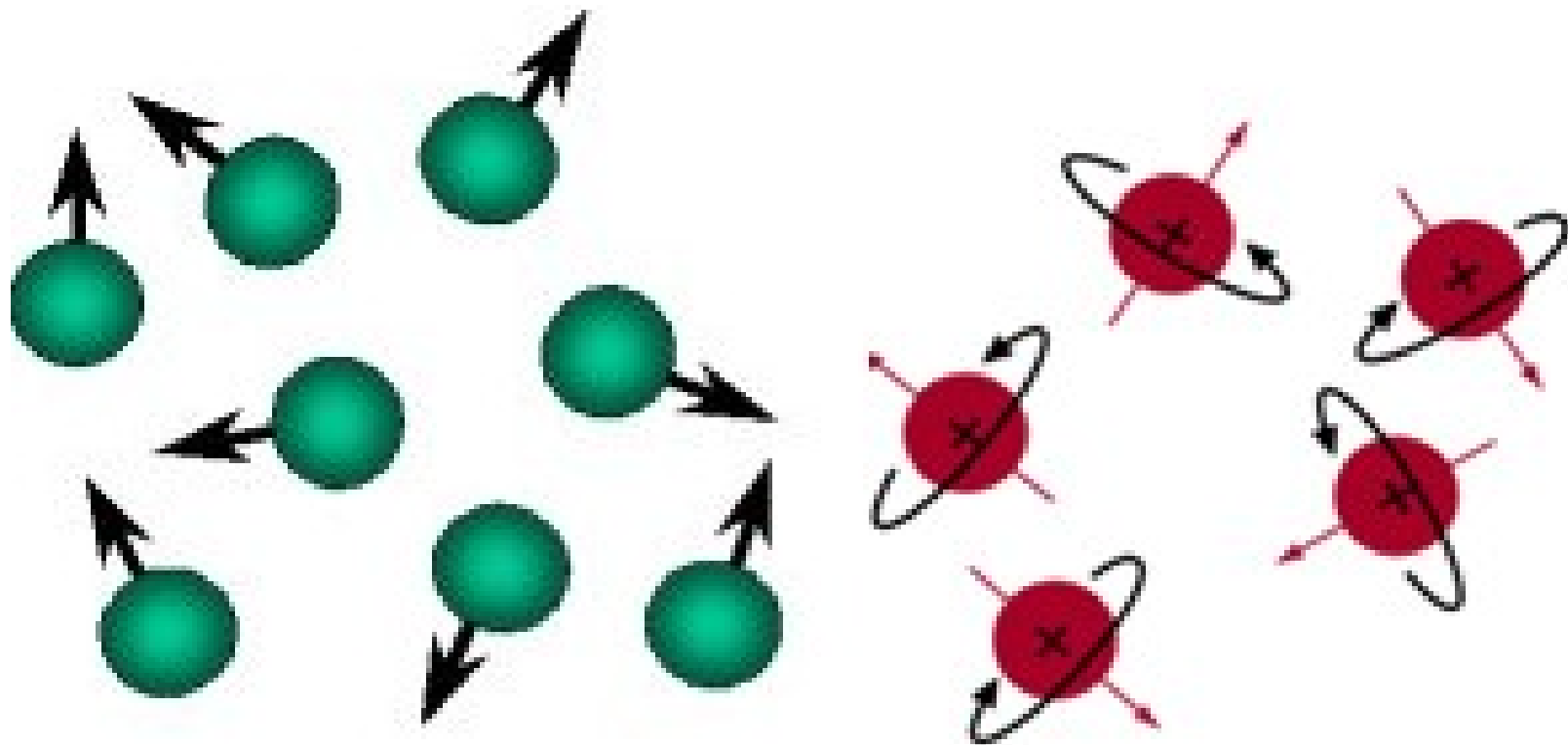


# Nüvənin spini



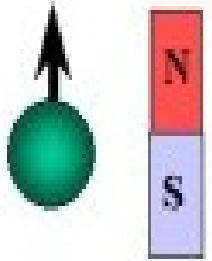
$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P}$$



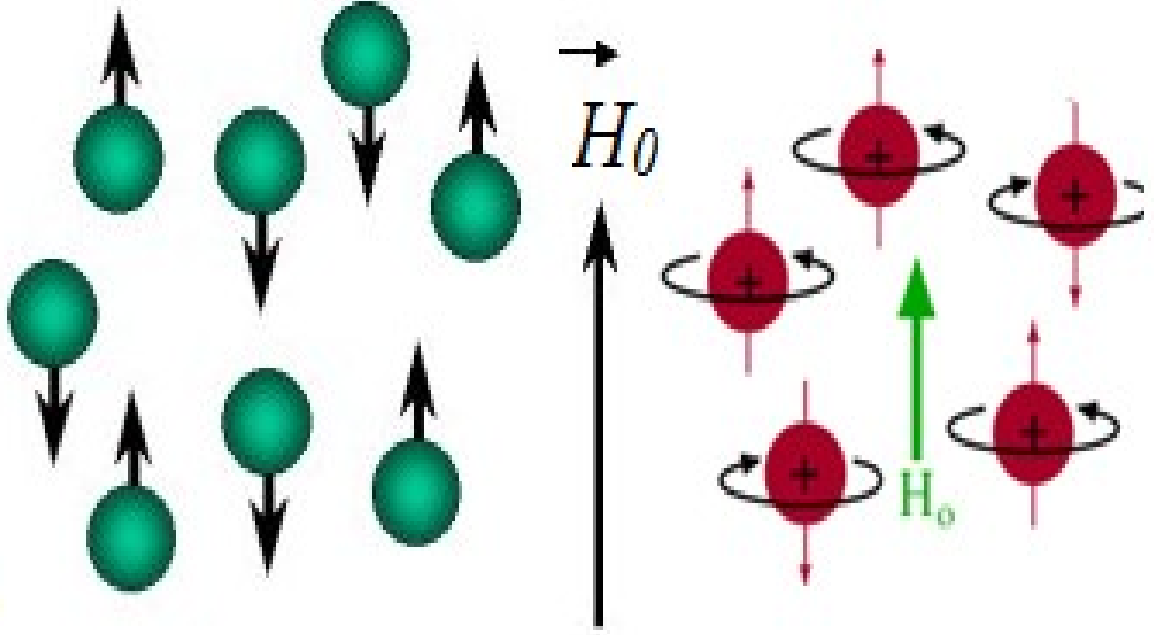


$$H_0 = 0$$

Хаотик истиқамәтләнмә



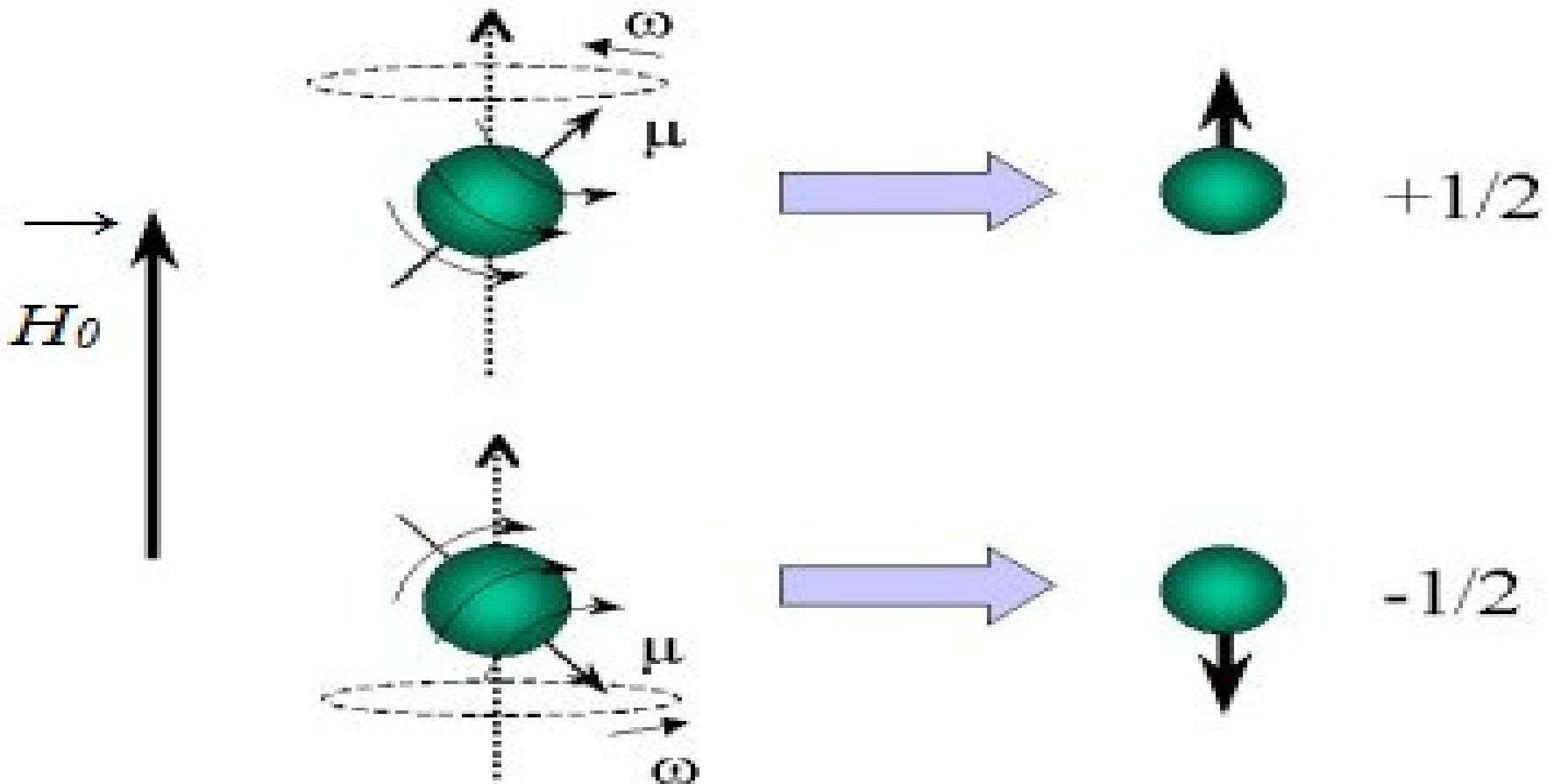
Nüvə özünü maqnit kimi aparır



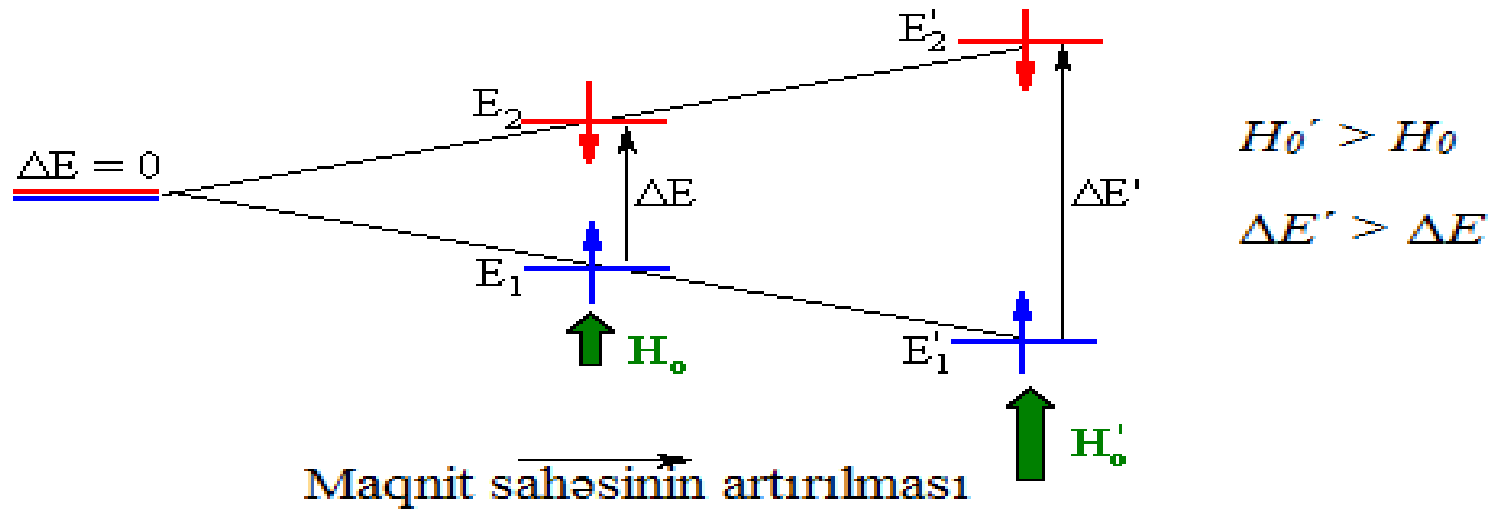
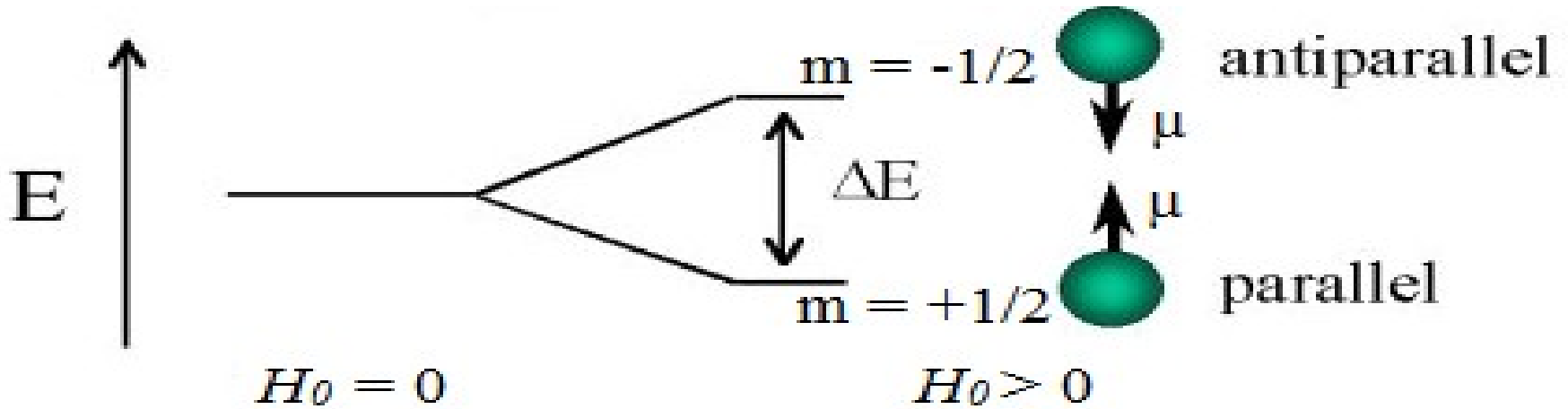
$$H_0 > 0$$

Sahə təsirindən istiqamətlənmə

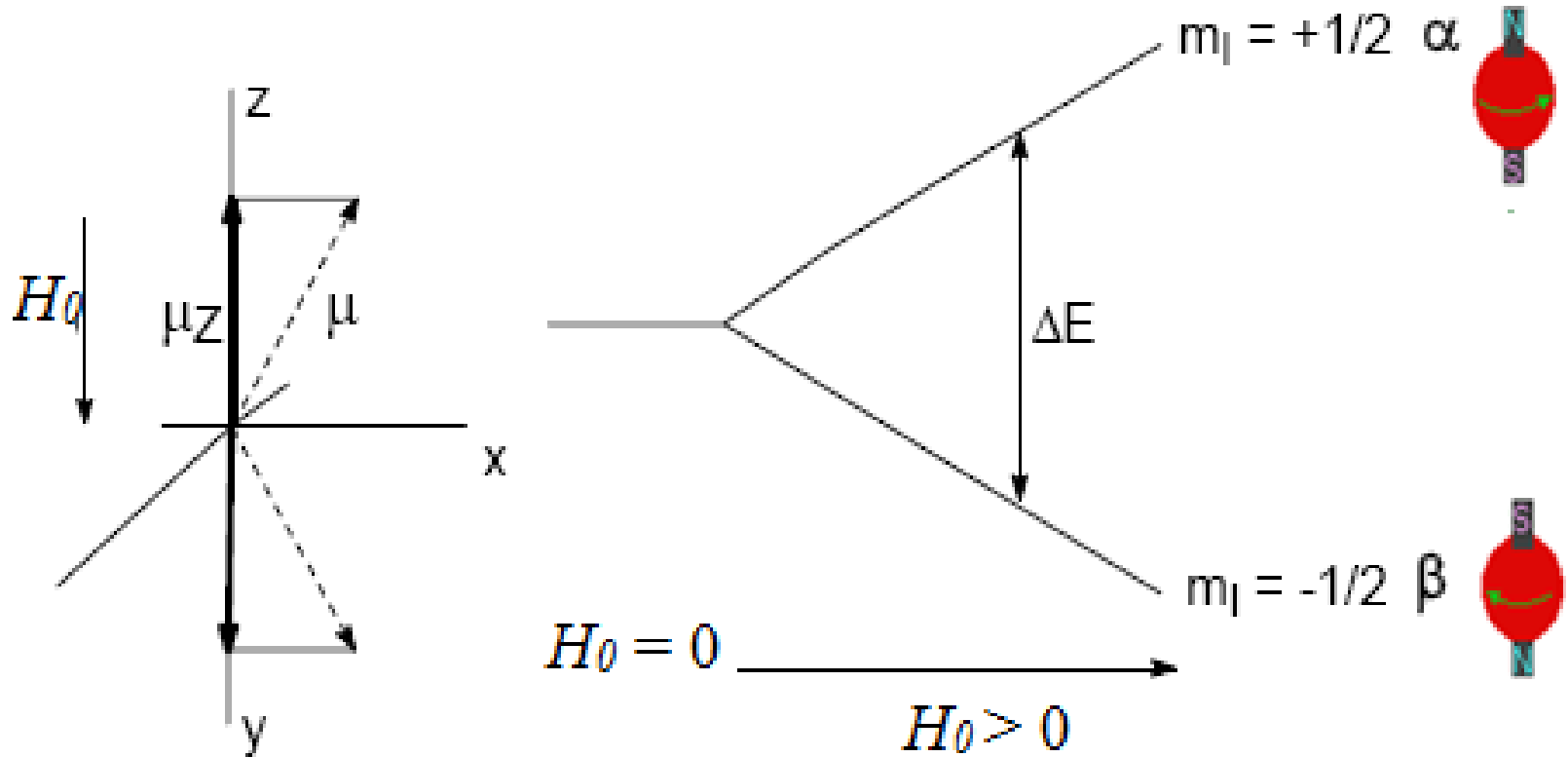
# Protonun maqnit sahəsində precessiyası



# Zeeman effekti

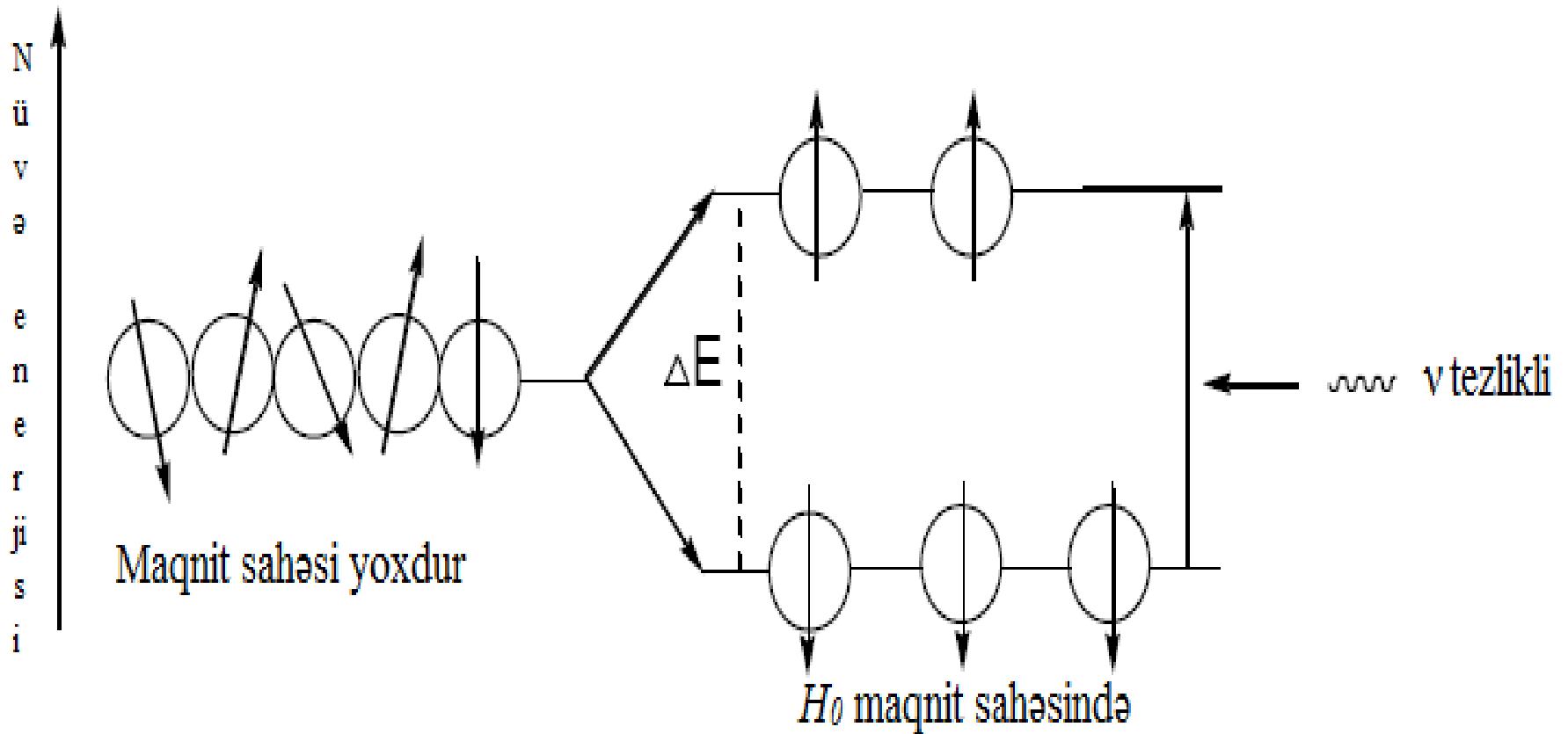


# Zeeman effekti

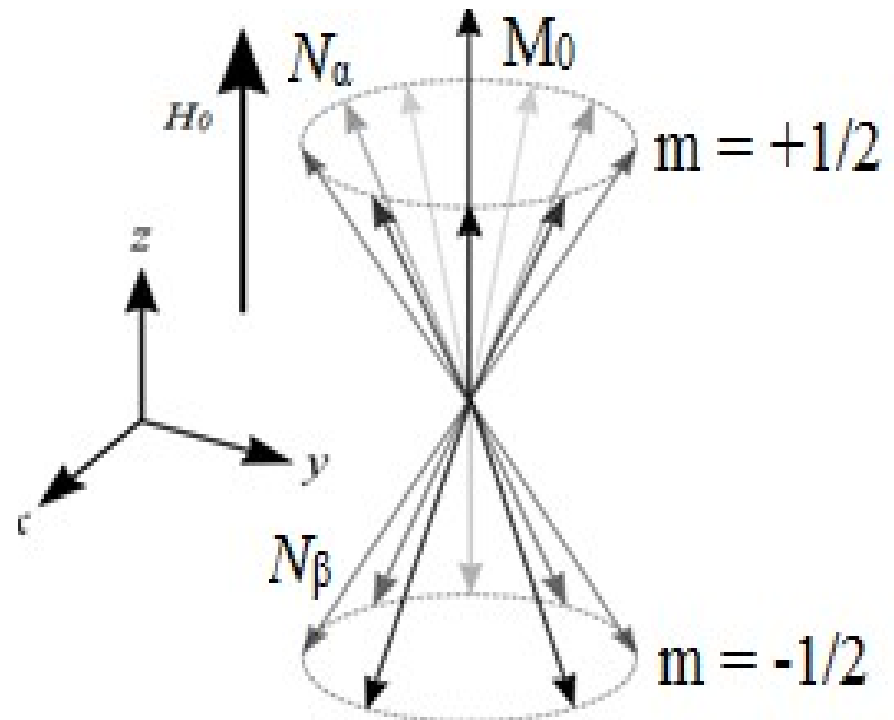
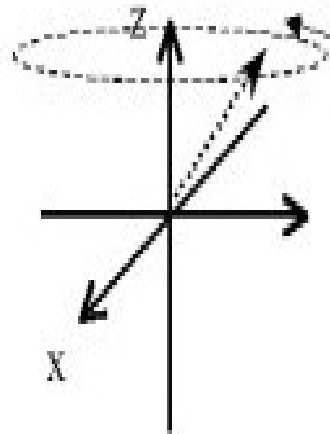
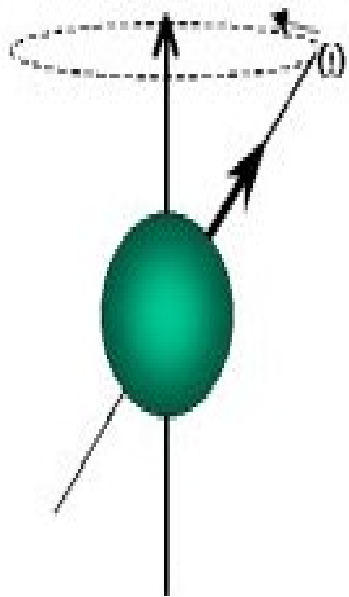




# $H_0$ maqnit sahəsi təsirindən protonun istiqamətlənməsi



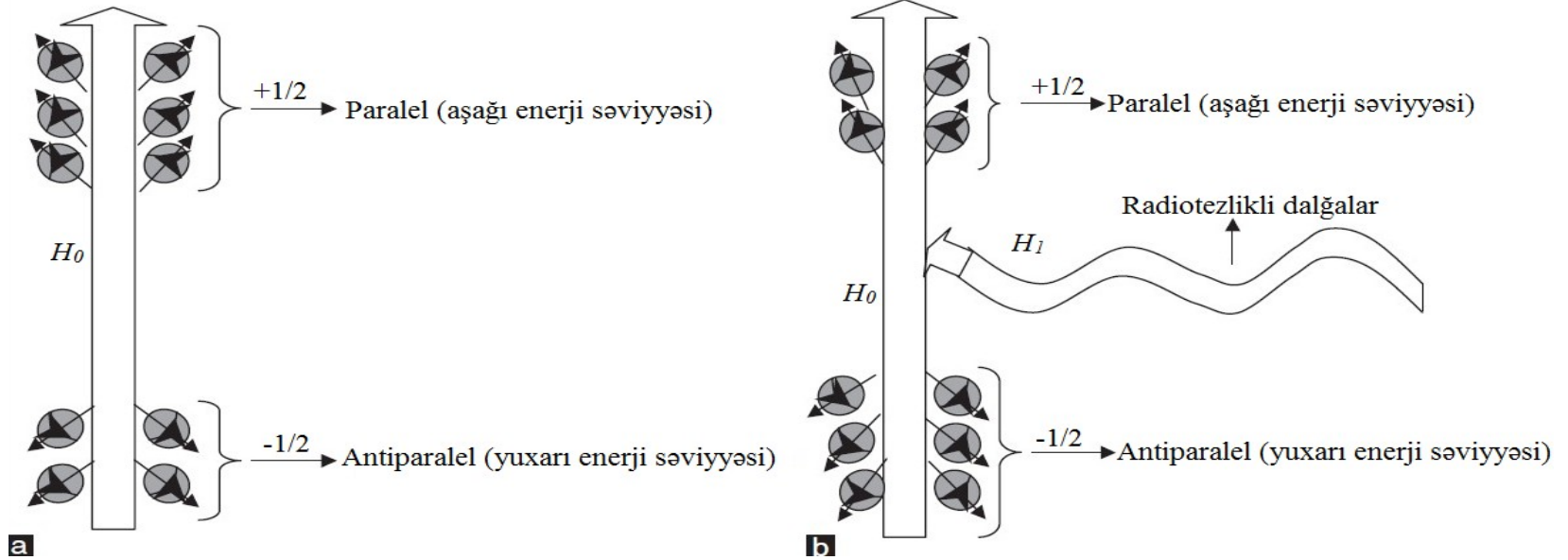
# Spin kvant ədədi $I = \frac{1}{2}$ olan çox sayda eyni nüvələrin $H_0$ maqnit sahəsində precessiyası



$$N = N_\alpha + N_\beta \quad \text{və} \quad N_\alpha > N_\beta$$

# Bolsman paylanması bərabərliyi

$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} = 1 - \frac{\gamma \hbar H_0}{kT}$$



$H_0$  sabit maqnit sahəsindəki nüvələrin (a)  $H_1$  radiotezlikli dalğaların təsirindən rezonans əmələ gətirərək aşağı enerji səviyyəsindən yuxarı enerji səviyyəsinə keçidi

# Bolsman paylanması bərabərliyi

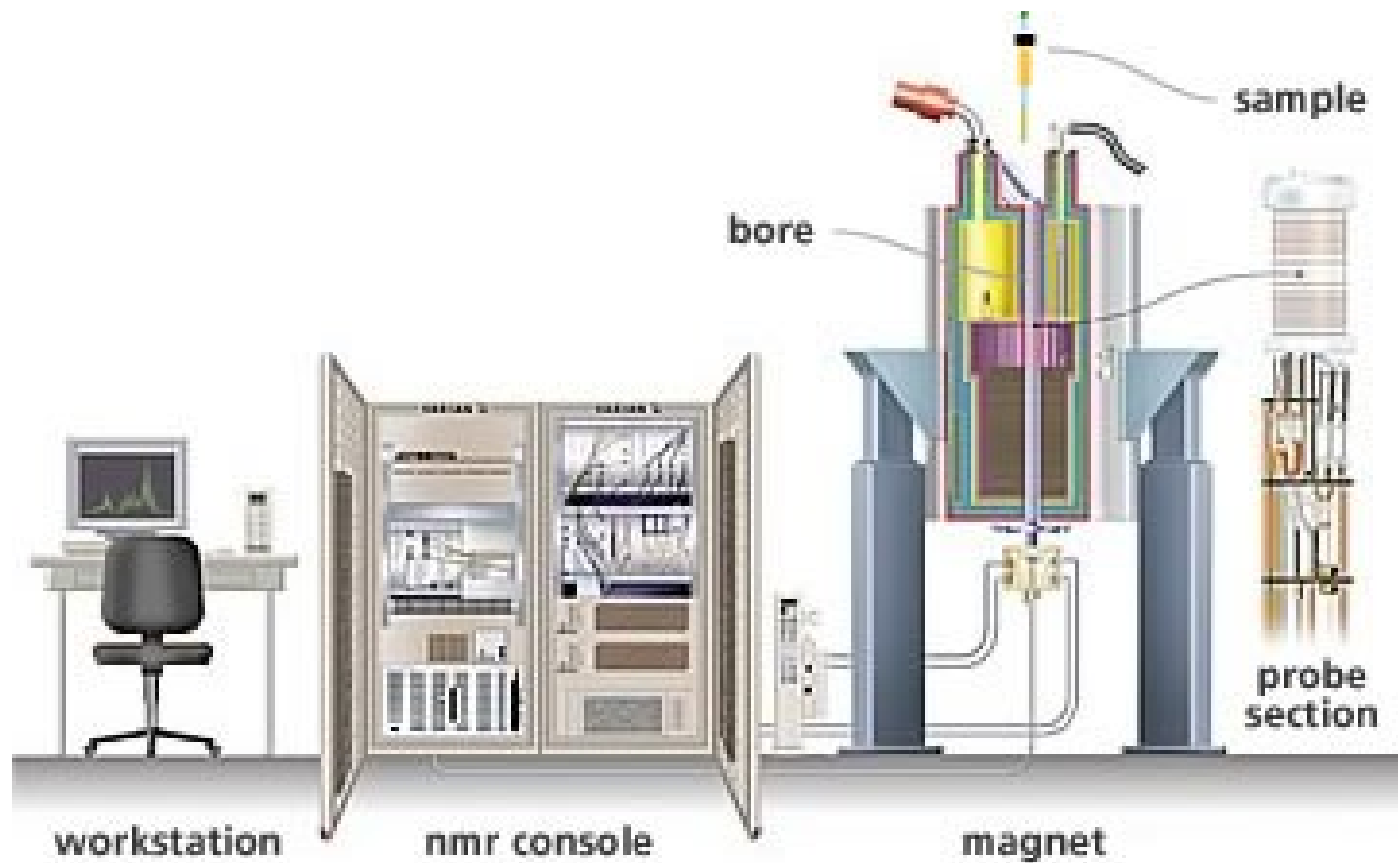
*Misal.* Proton nüvələrinin sayını hesablamalı.  $H_0 = 1.41$  T olduqda (rezonans tezliyi  $\nu_{\text{rez}} = 60$  MHz) enerji fərqi  $E = \gamma h H_0$  düsturuna əsasən  $\Delta E = 2.4 \times 10^{-2}$  J/mol təşkil edir ( $\gamma$  kəmiyyəti Cədvəl -dən tapılır).  $T = 300$  K olarsa  $N_\beta = 0.9999904 N_\alpha$ .

1 qr suyu protonlar üçün rezonans tezliyi 500 MHz (11,75 t) olan sahəyə yerləşdirək. Nümunədə olan  $6,7 \times 10^{22}$  sayda proton iki enerji səviyyəsində paylanacaqdır. Aşağı səviyyədə protonların sayı çox olmaqla  $2,49 \times 10^{18}$  təşkil edir və yuxarı səviyyədəki protonların sayından cəmi 0,04% üstünlük təşkil edir. Belə ki, əgər yuxarı səviyyədə 1 milyon nüvə varsa, aşağı səviyyədə cəmi 47 nüvə artıq olacaqdır

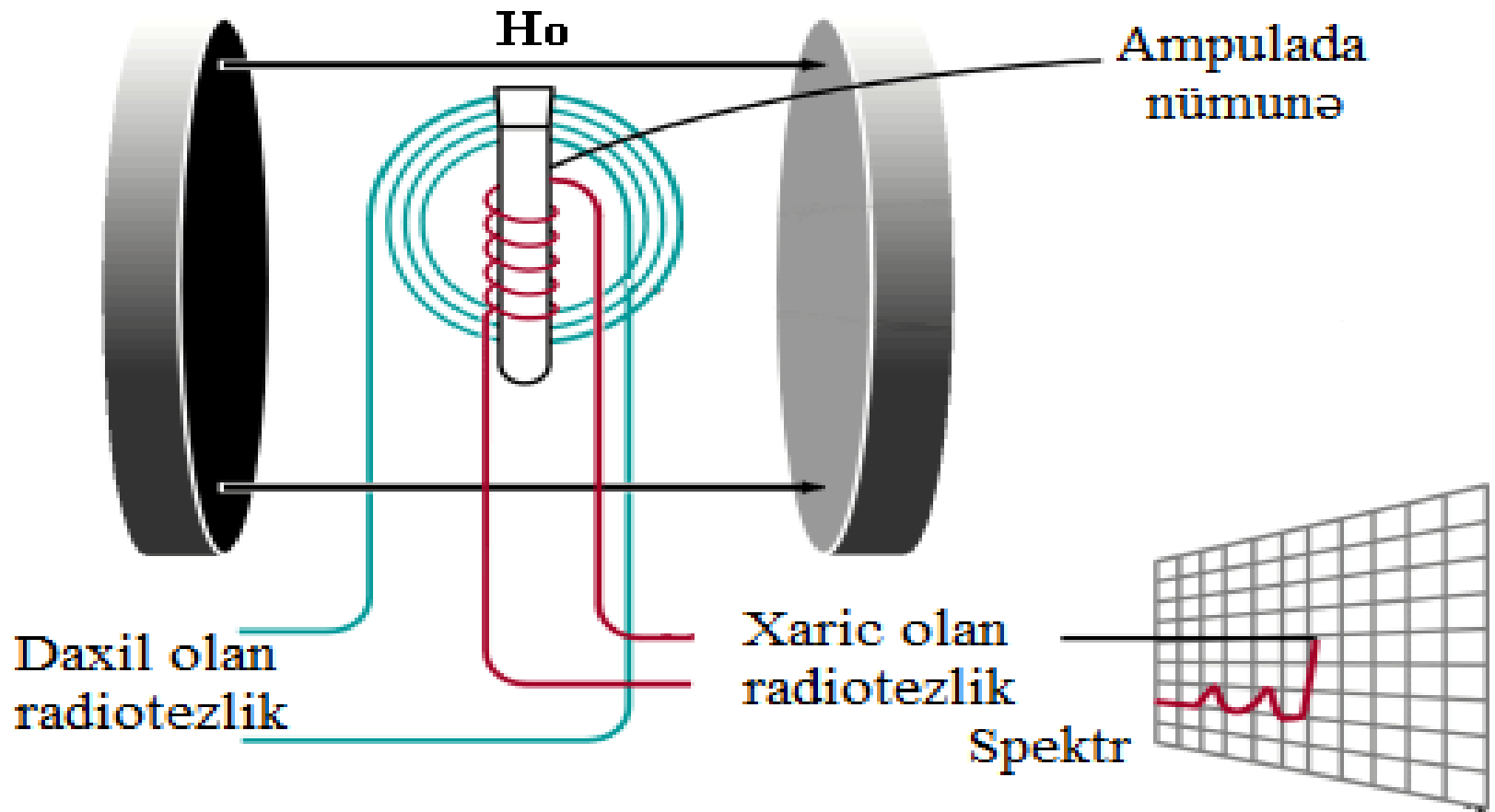
# NMR-spektrometr



# NMR-spektrometr

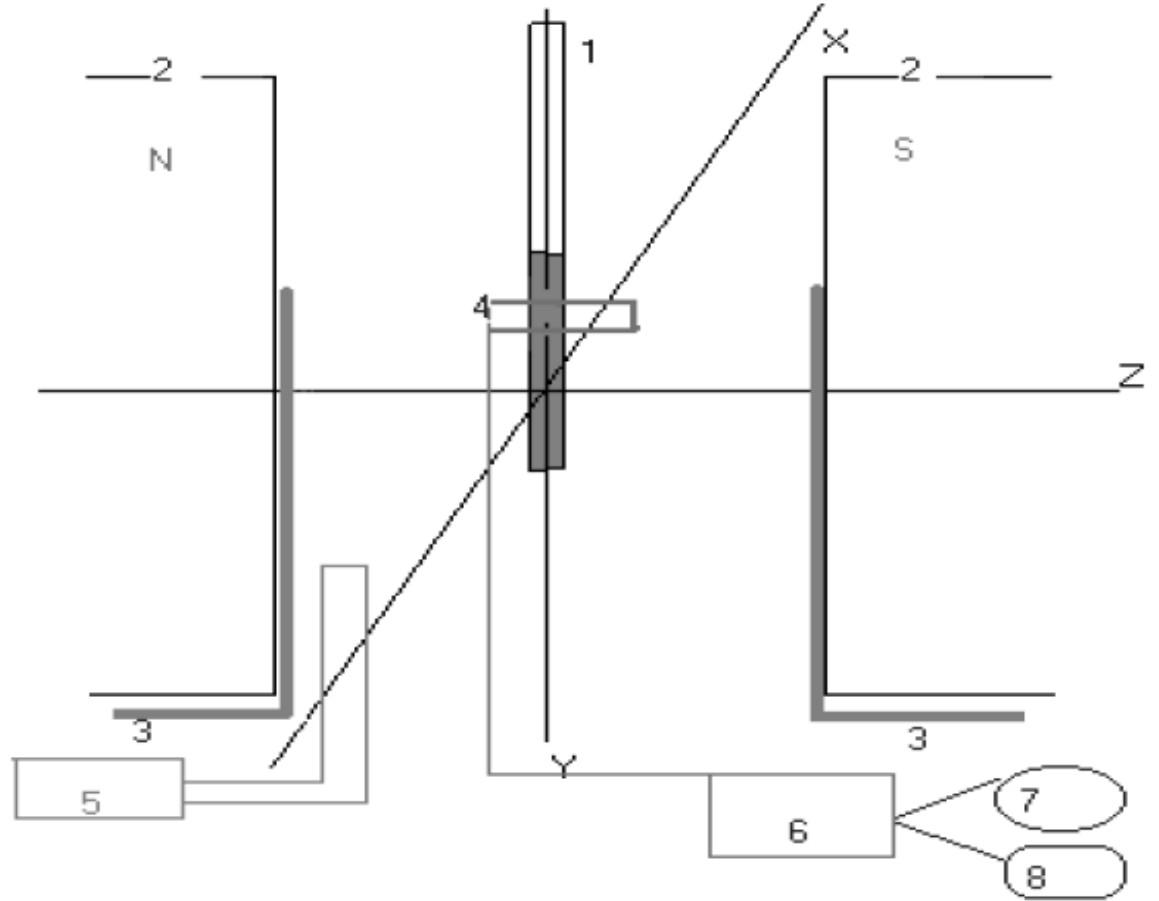


# İmpuls NMR spektrometrinin sxematik quruluşu



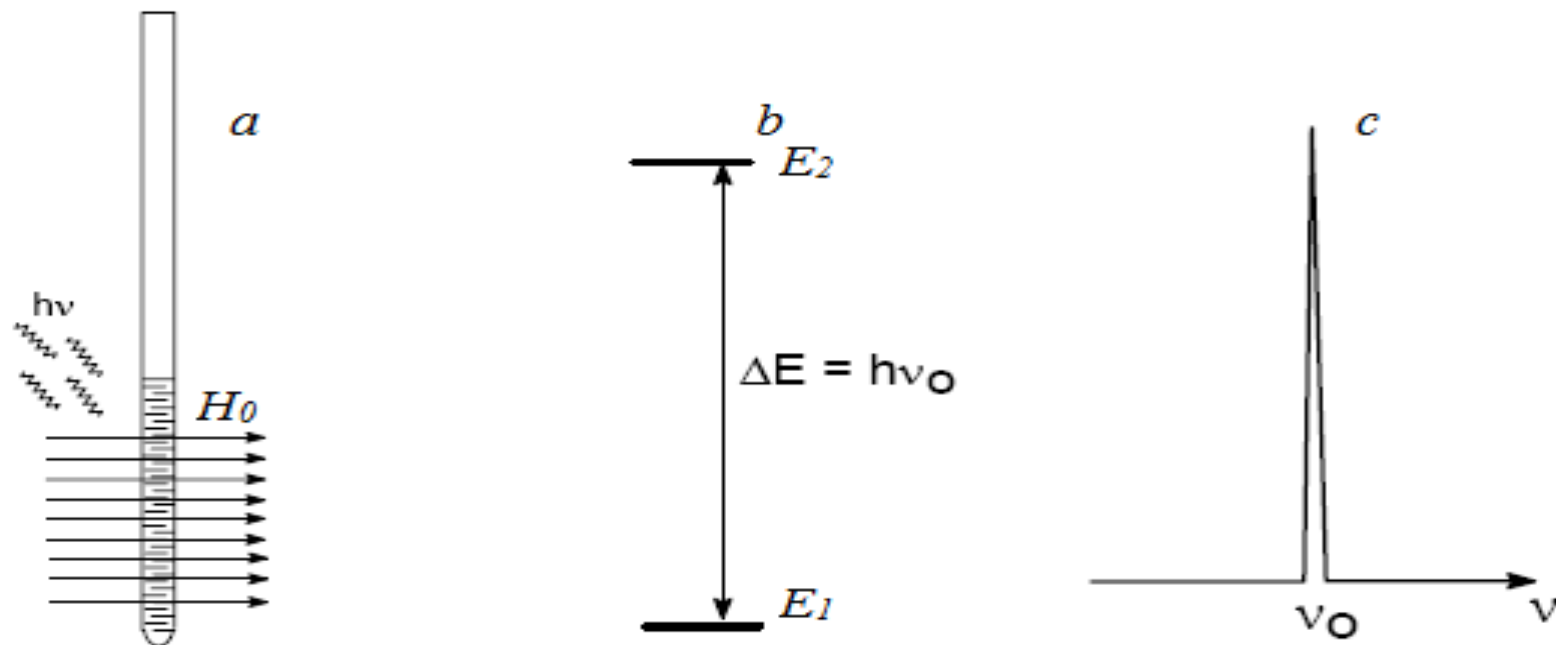
# NMR-spektrometr

- 1 - nümunə saxlayan ampula;
- 2 - maqnit;
- 3 - tezlik dəyişən sarğı;
- 4 - qəbuledici sarğı;
- 5 - radioötürücü;
- 6 - gücləndirici;
- 7 - ossiloqraf;
- 8 - qeydedici



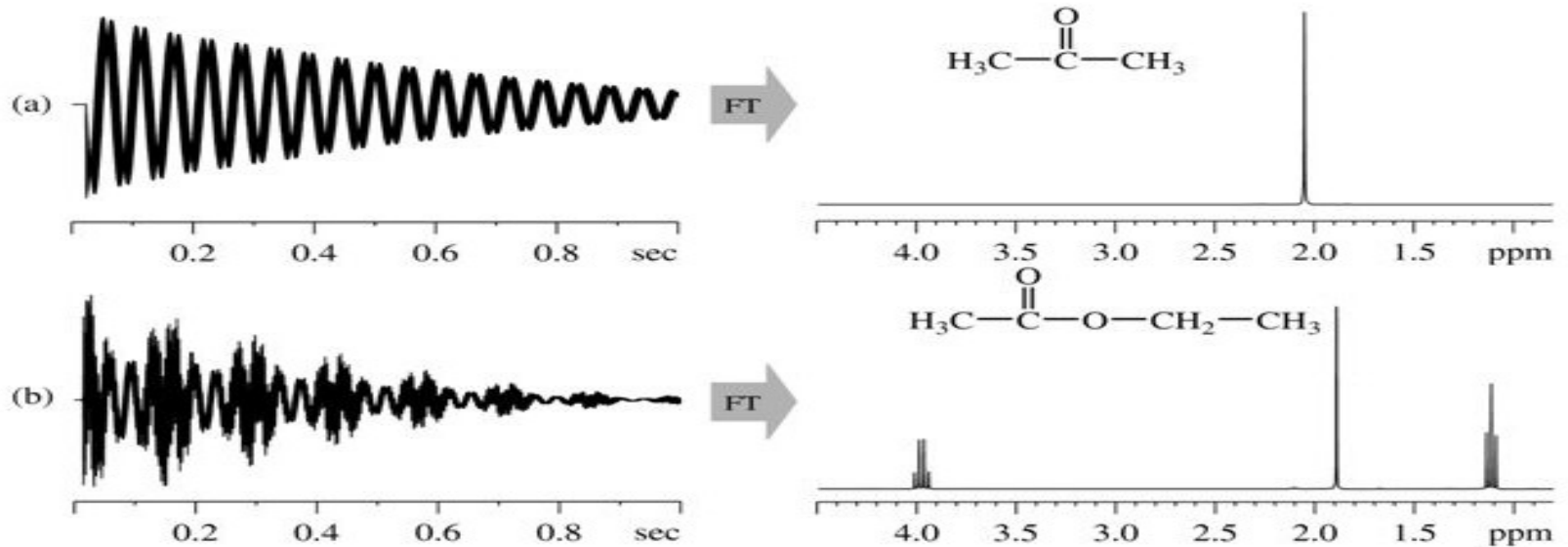
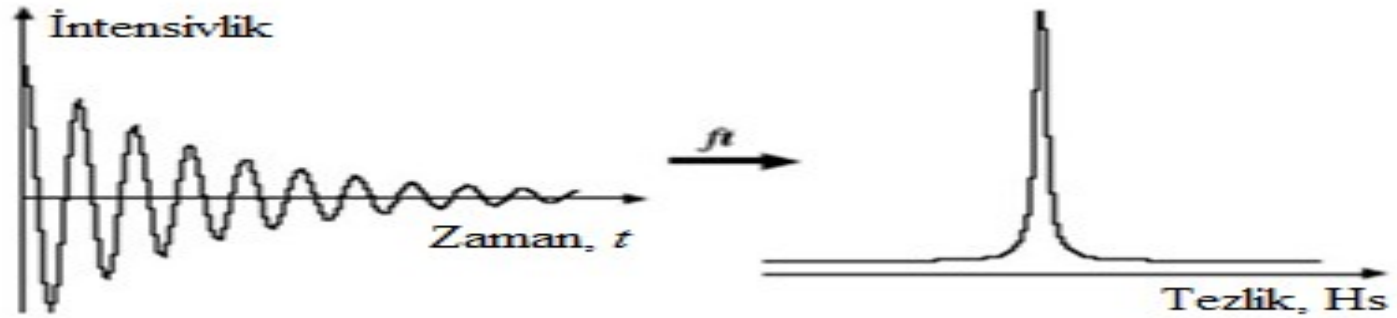
Fasiləsiz dalğa NMR-spektrometrinin quruluşu



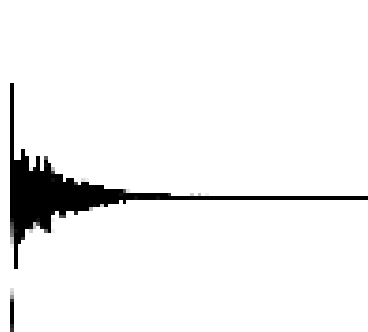
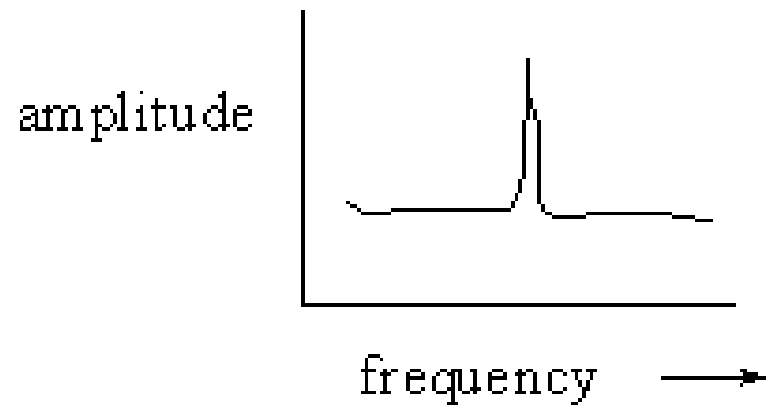
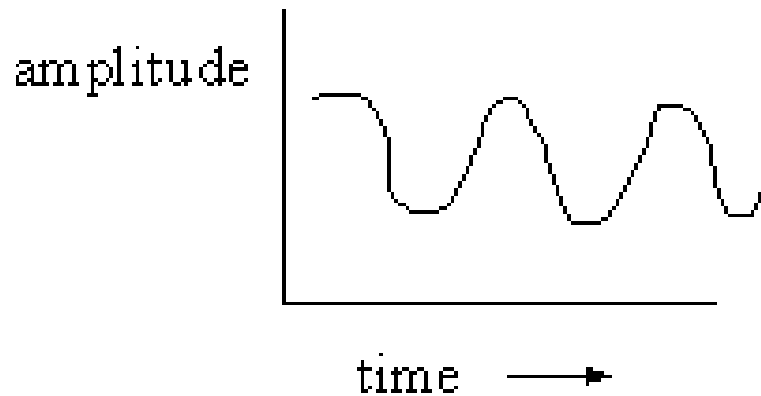


a – içərisində nümunə saxlayan ampula sabit  $H_0$  maqnit sahəsində; b – enerji səviyyələrinin diaqramı; c – rezonans siqnal

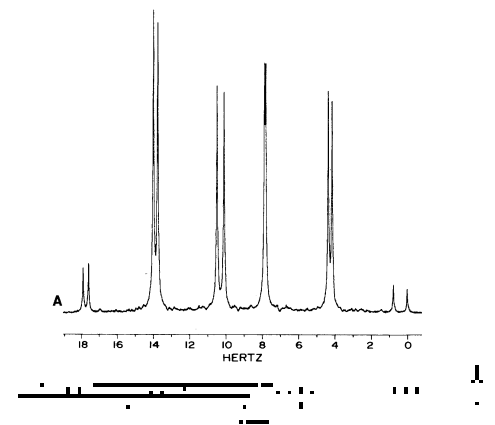
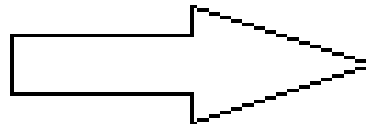
# NMR signalın Furye-çevrilməsi



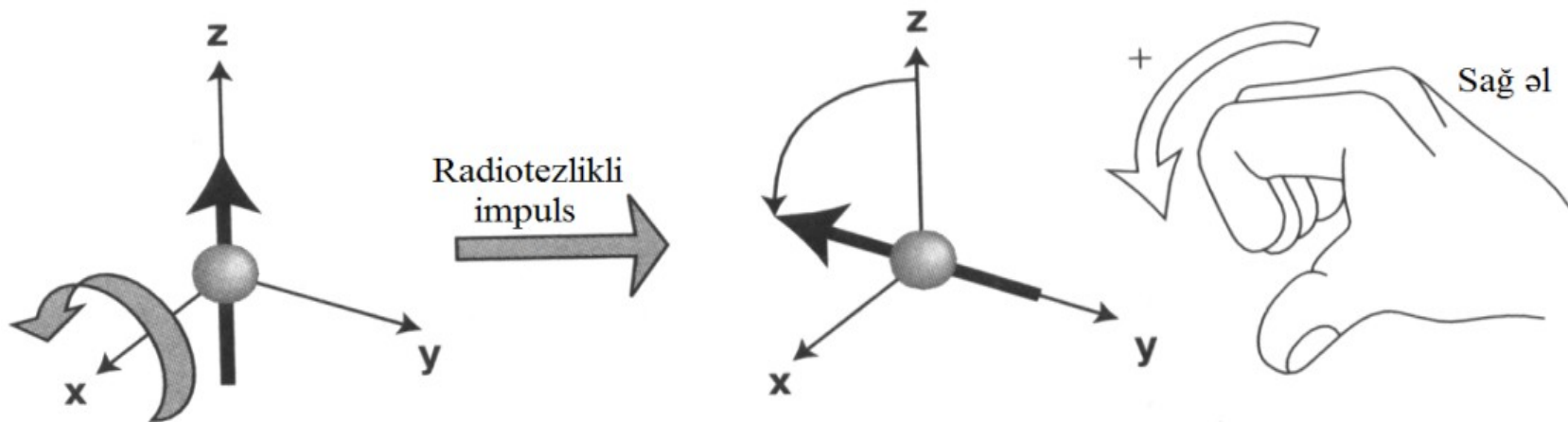
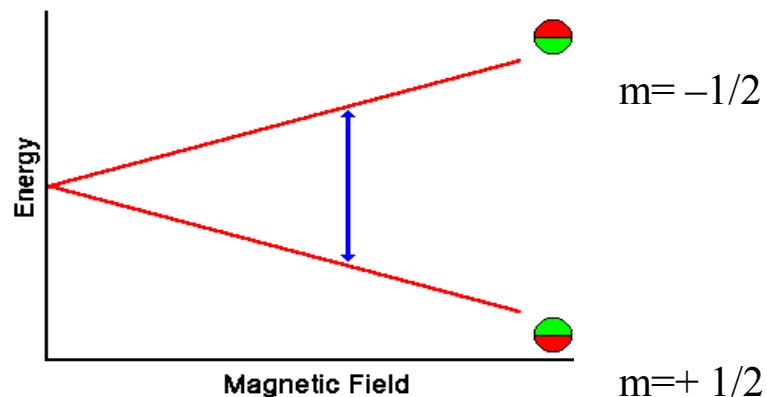
# Spectra in the time and frequency domains



Fourier transform

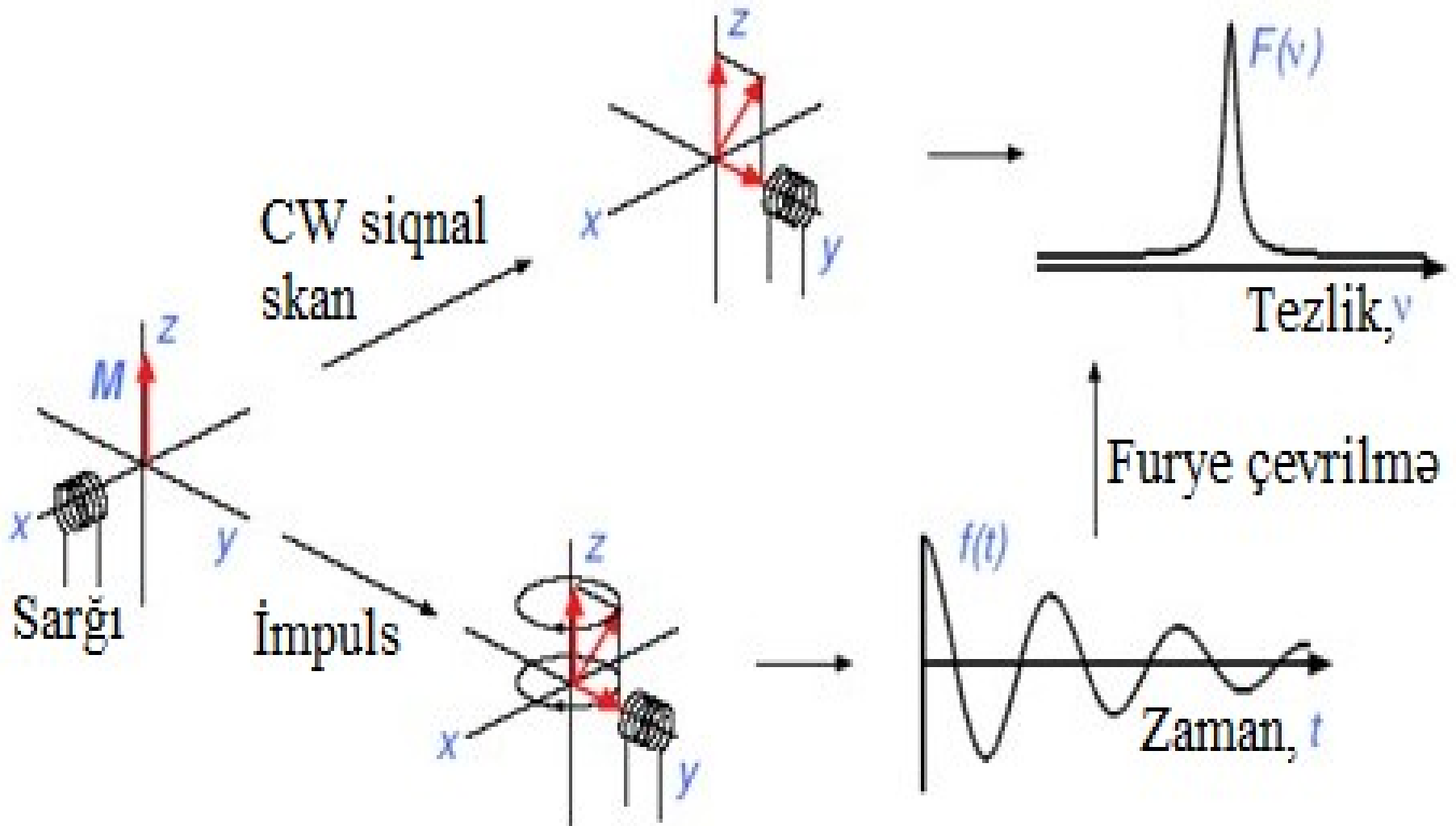


# İmpuls NMR üsulu

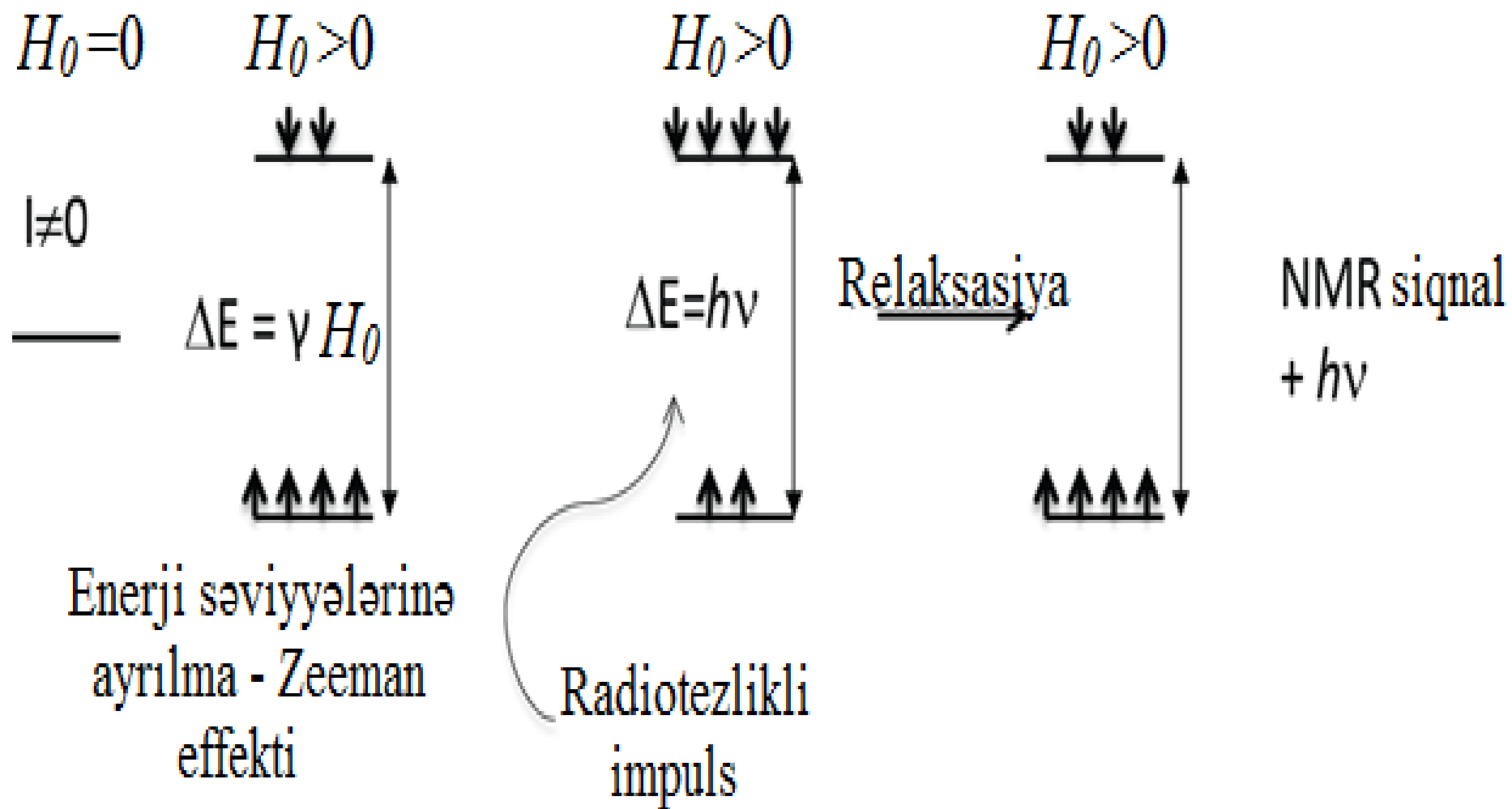


Maqnit momentinə malik nüvə sistemində  
radiotezlikli impulsun təsiri

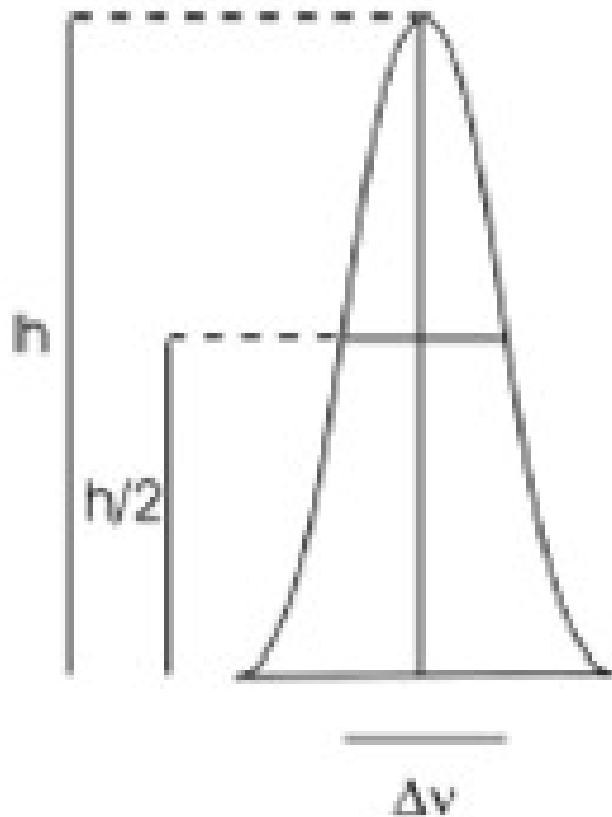
# İmpuls NMR üsulu fasiləsiz dalğa üsulunun sxematik təsviri



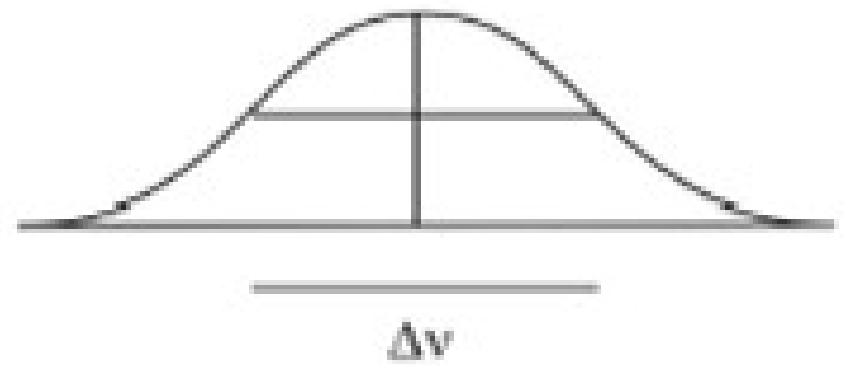
# Relaksasiya



# Relaksasiya sürətinin xətti genişliyə təsiri

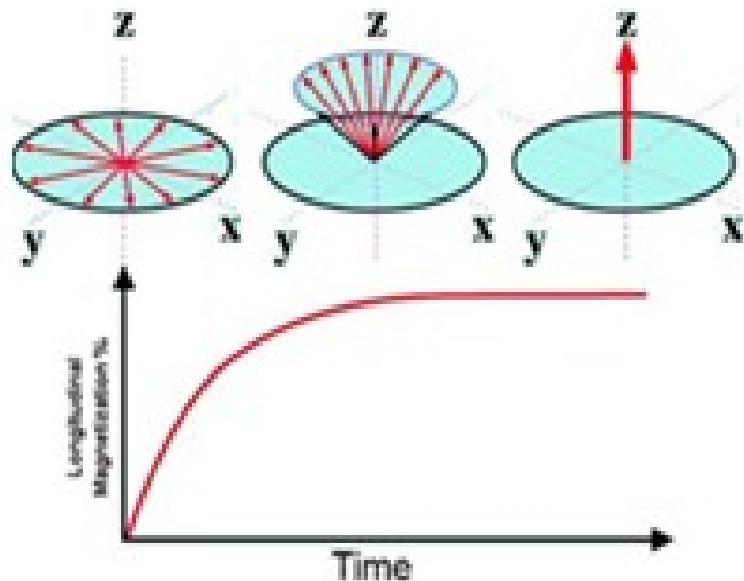


Gec geden relaksasiya

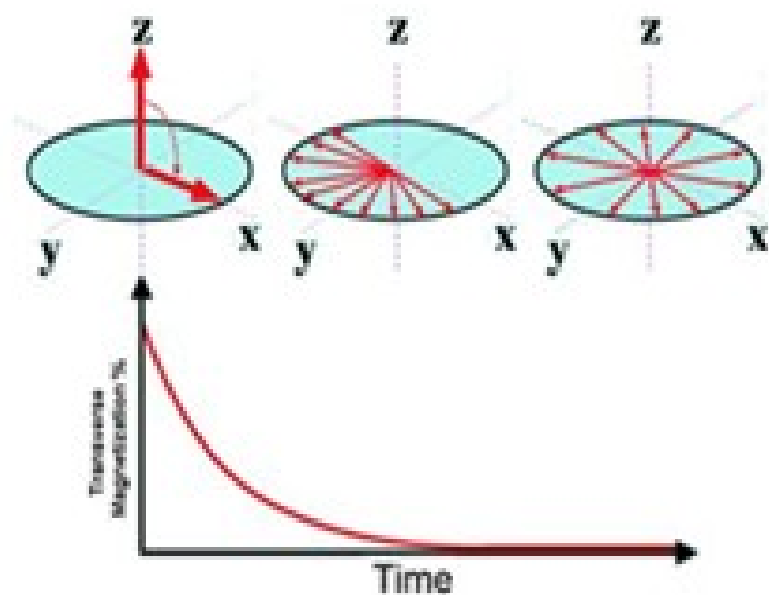


Tez geden relaksasiya

# Relaksasiya (durulma) növləri



$T_1$  - spin-qəfəs relaksasiya müddəti



$T_2$  - spin-spin relaksasiya müddəti

İki növ relaksasiya müşahidə edilir: spin-qəfəs relaksasiya ( $T_1$  ilə işarə olunur, relaksasiya müddətini göstərir və z oxu istiqamətində və ya uzununa relaksasiya kimi tanınır) və spin-spin relaksasiya ( $T_2$  ilə işarə olunur və x-y müstəvisi üzrə və ya eninə relaksasiya kimi tanınır). Spin-qəfəs relaksasiya maqnit nüvəsinin ətraf mühitin elektromaqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar meydana çıxır:  $T_2 \leq T_1$

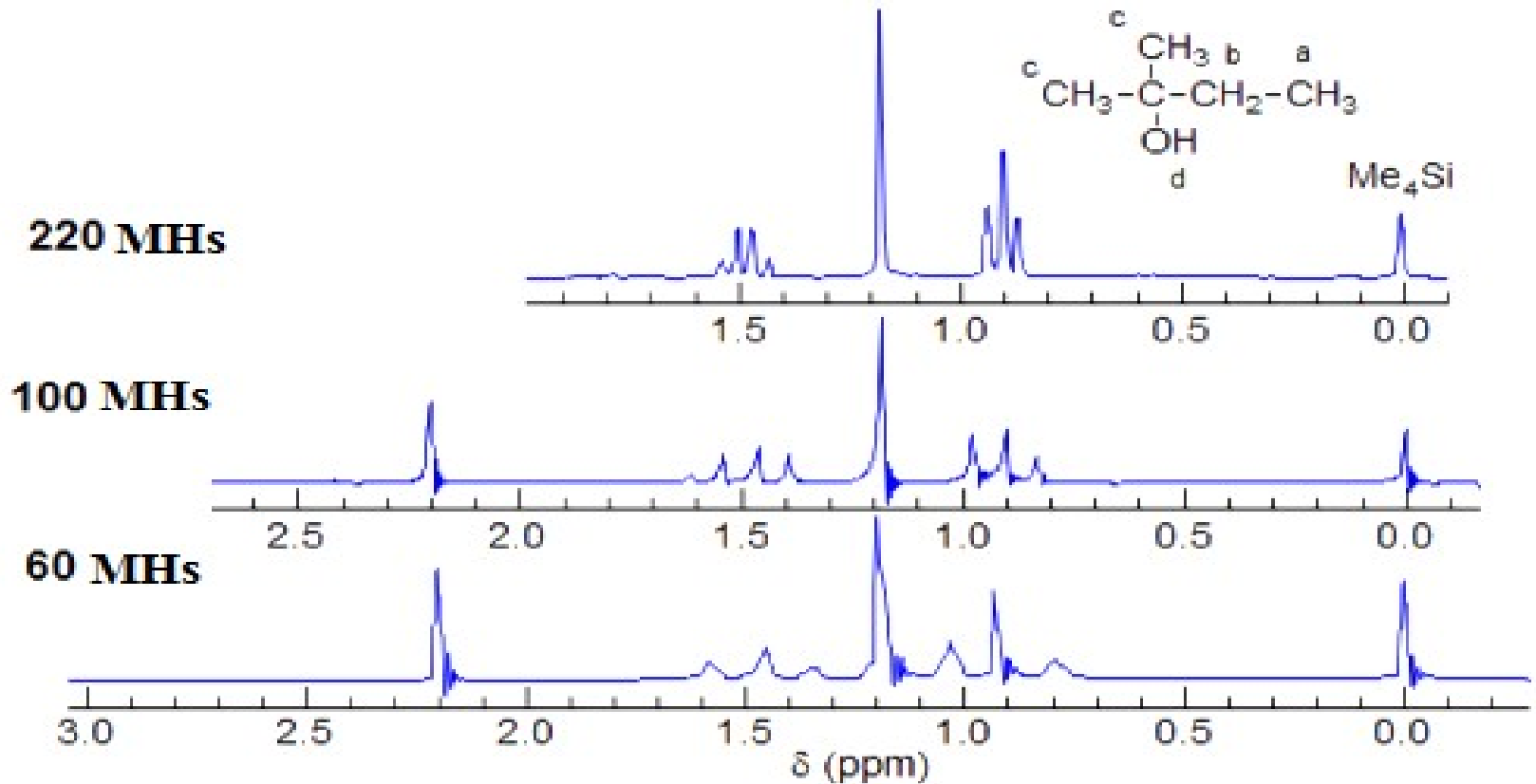


# NMR spektrin interpretasiyası

$^1\text{H}$  NMR spektrlərin interpretasiyası üçün lazım olan əsas göstəricilər aşağıdakılardır:

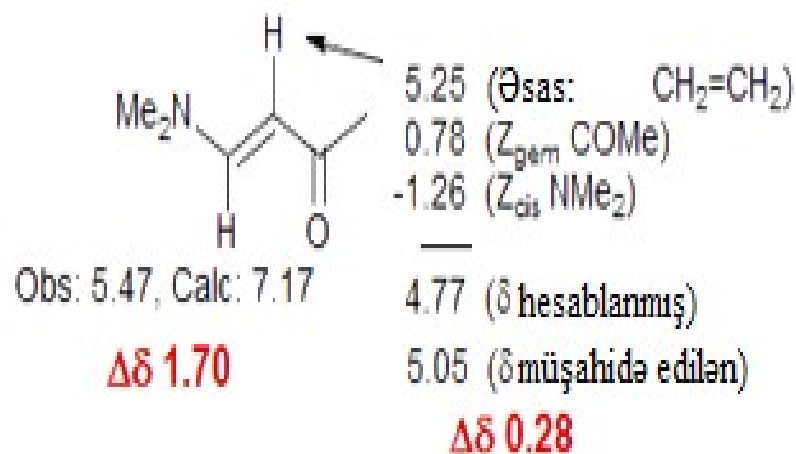
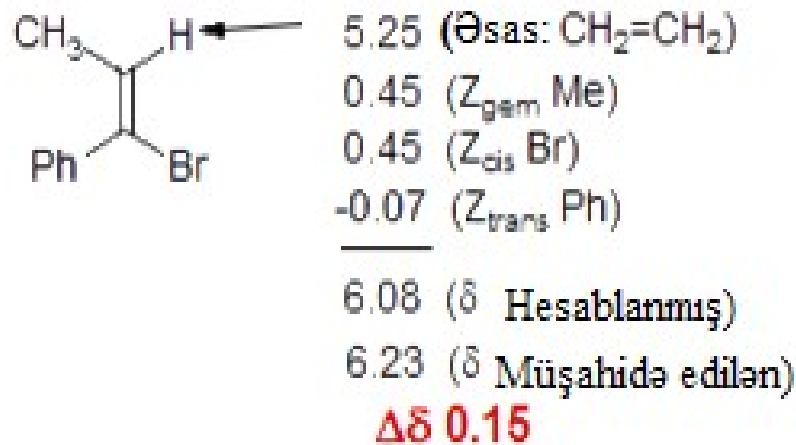
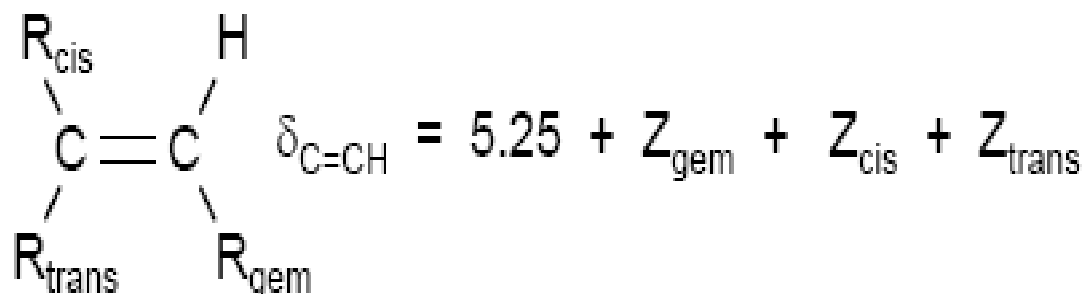
- 1) kimyəvi sürüşmə;
- 2) integral və ya rezonans signalın sahəsi;
- 3) multipletlik və spin-spin təsir əmsalı (SSTƏ, J).

# Kimyəvi sürüşmə

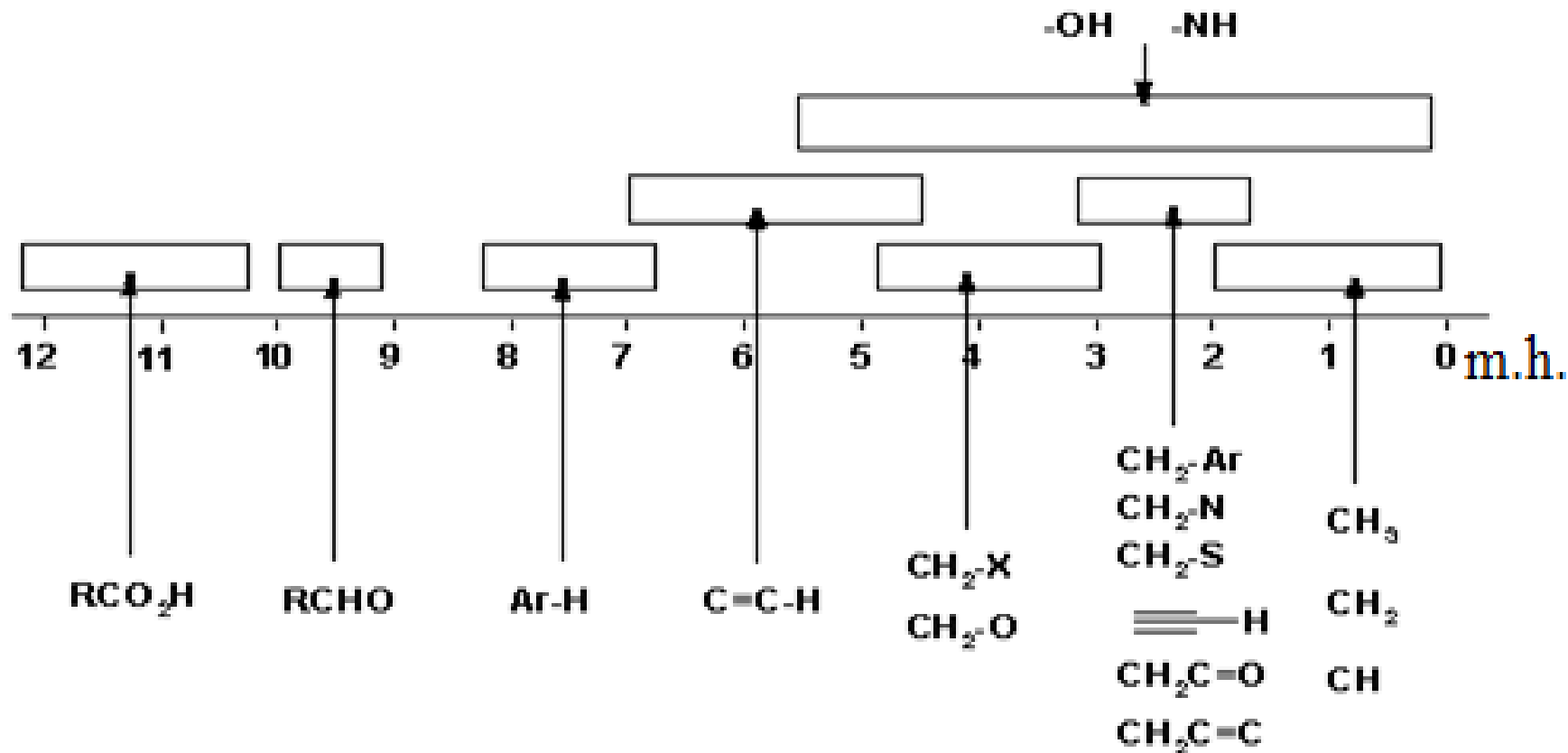


Kimyəvi sürüşmənin ədədi qiyməti NMR spektrometrin işıq xüsusiyyətlərindən asılı deyildir

*Curphy-Morrison* cədvəlindən istifadə etməklə seçilən istinad qrupuna uyğun olaraq kimyəvi sürüşmə həmin qrupun əvəzediciləri nəzərə alınmaqla hesablanı bilər

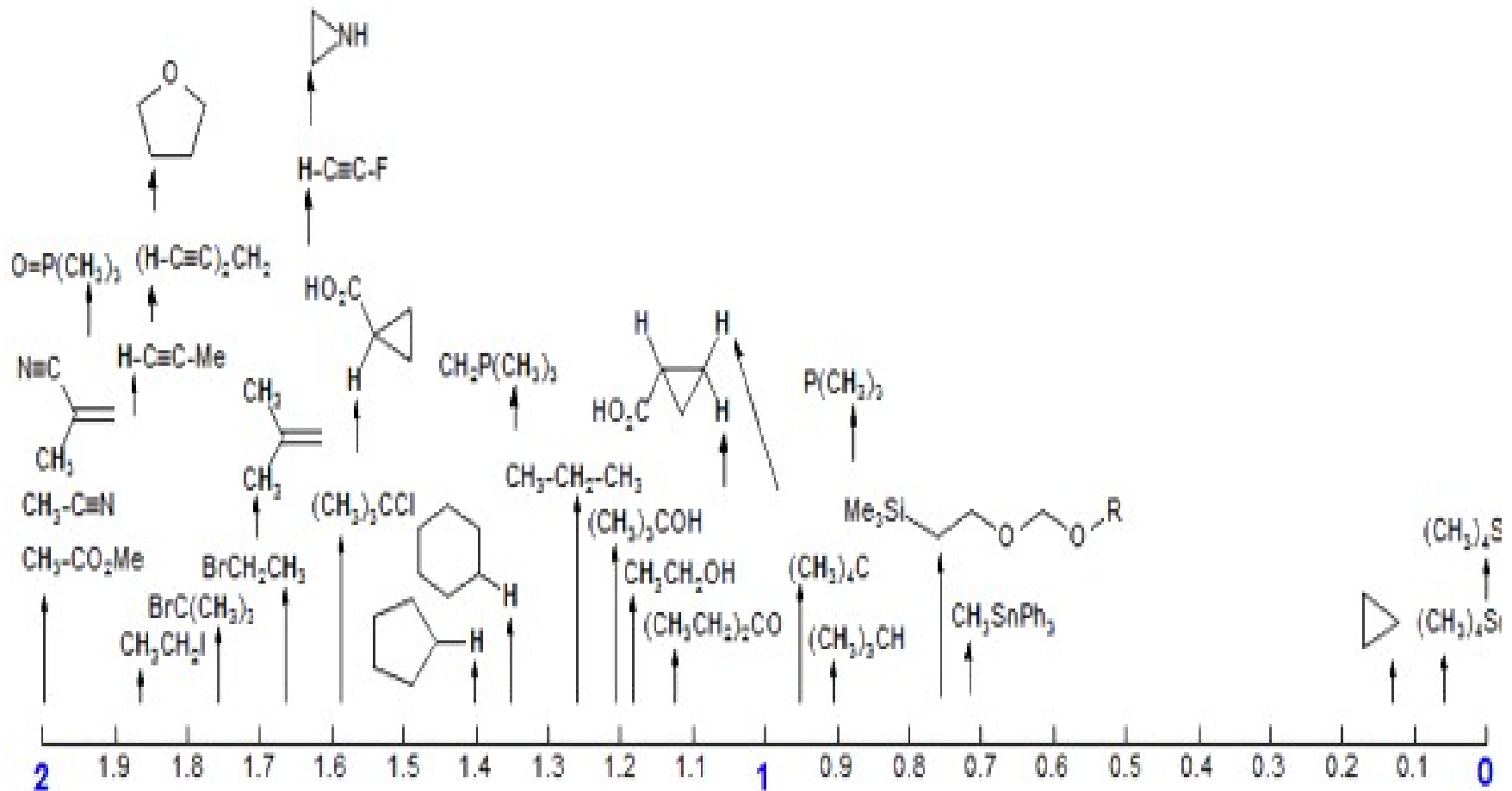


# Protonun kimyəvi sürüşməsi

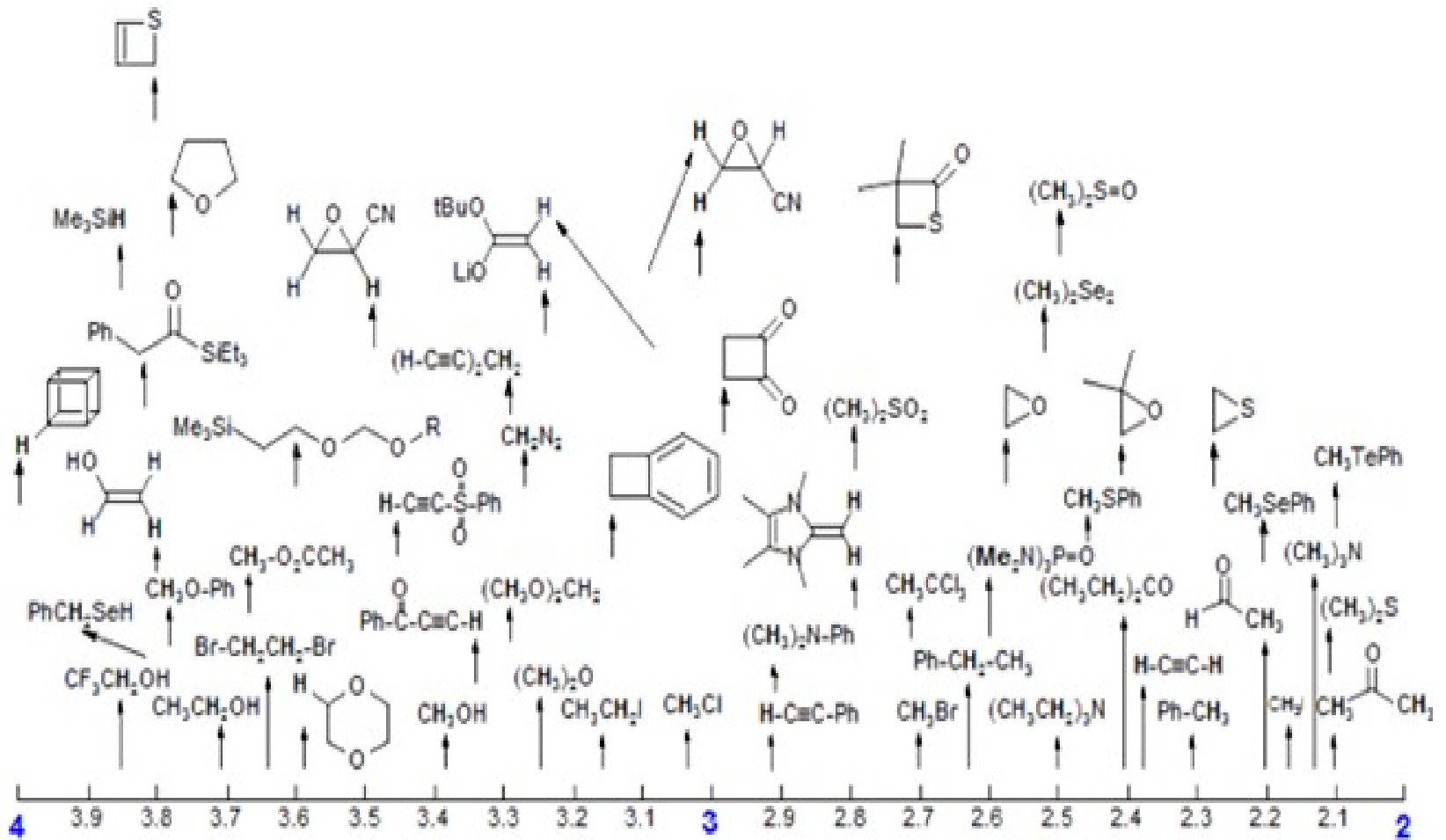


Kimyəvi sürüşmə  $^1\text{H}$  NMR spektrdə protonların rezonans siqnallarının m.h. ilə ifadəsidir və əsasən  $\delta = 0 \sim 10$  m.h. (daha geniş tədqiqatlar üçün  $\delta = 0 \sim 30$  m.h.) intervalında ədədi qiymətlər alır

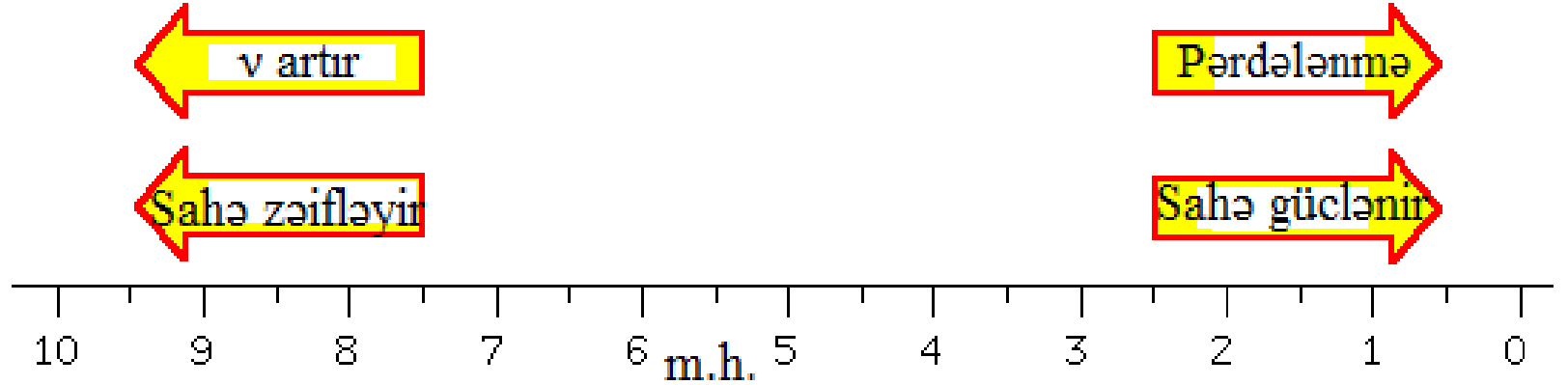
# Protonun kimyevi sürüşməsi



# Protonun kimyevi sürüşməsi



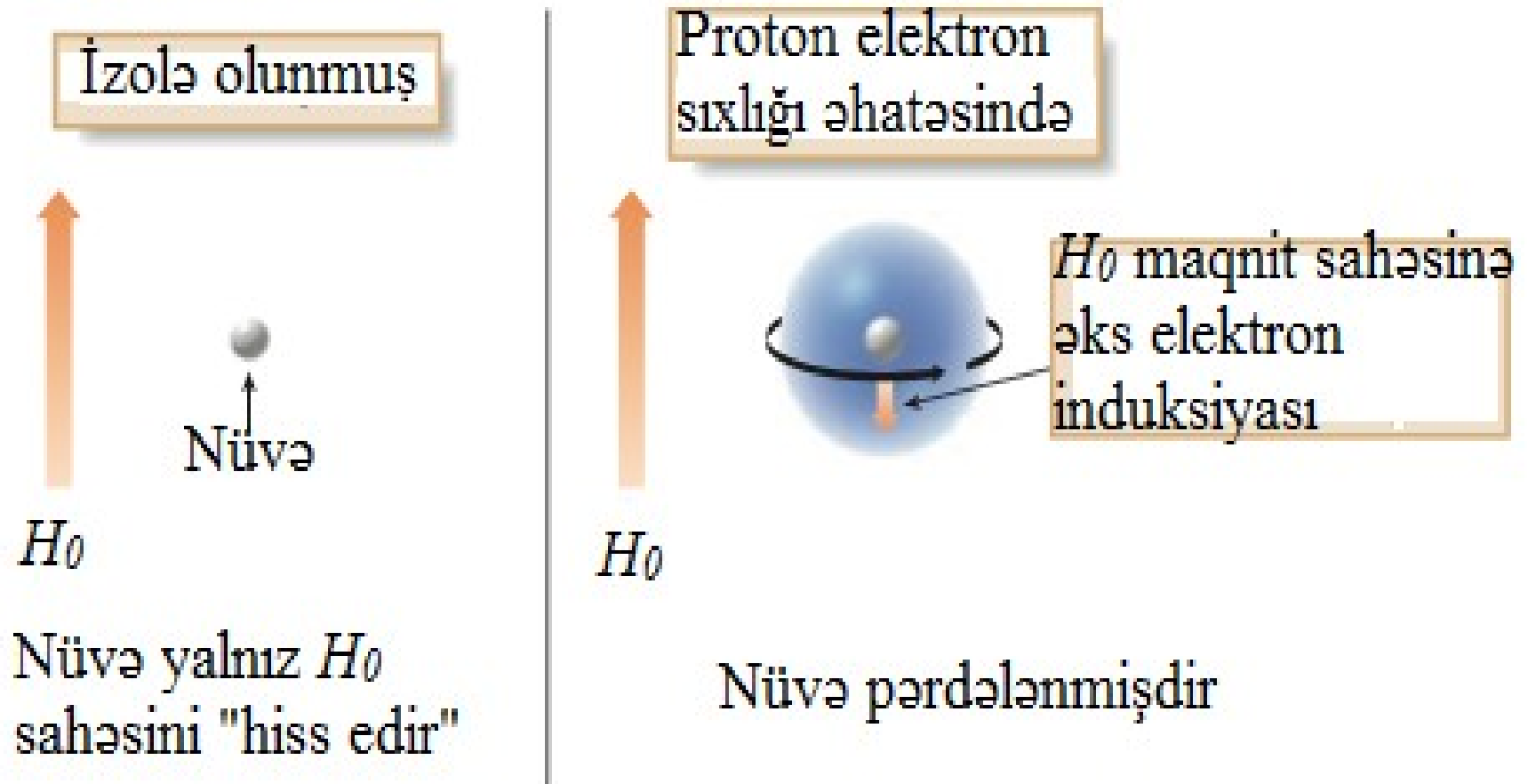
# Protonun $\delta$ -şkalası



kimyəvi sürüşmə  $\delta$  aşağıdakı düsturla təyin edilir:

$$\delta = (v_{\text{maddə}} - v_{\text{etalon}}) \times 10^6 / v_{\text{cihaz}}$$

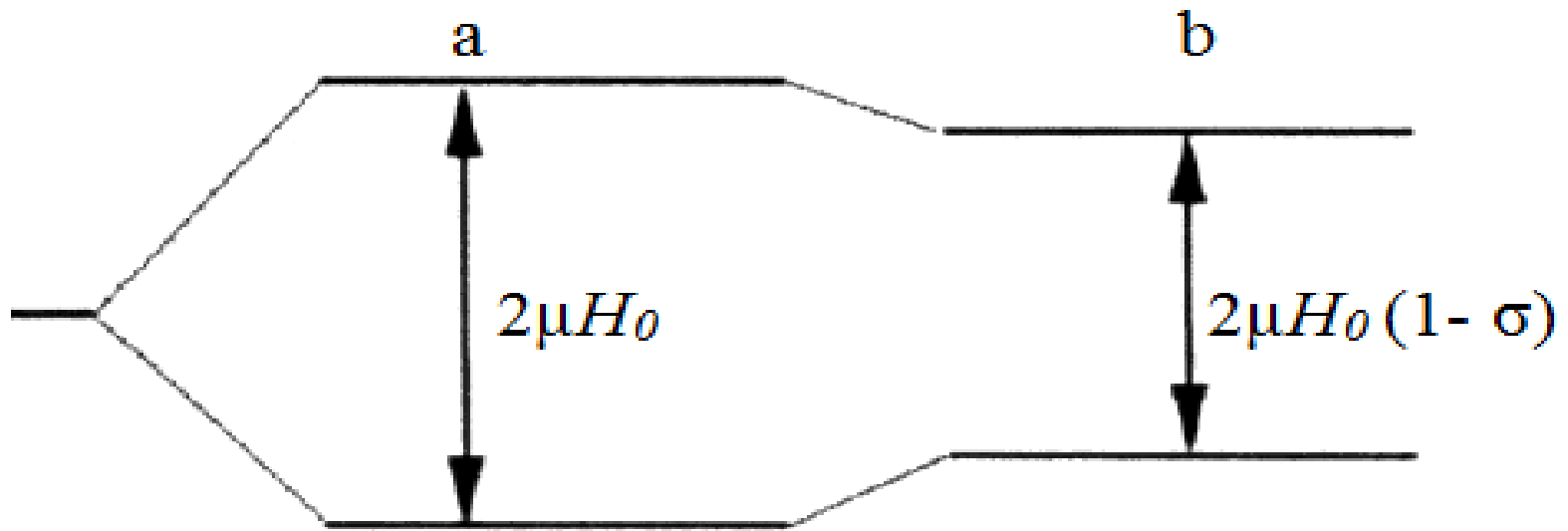
# Diamaqnit pərdələnmə və ya ekranlanma



$$H_{eff} = H_0 - \sigma H_0 = H_0 (1 - \sigma)$$



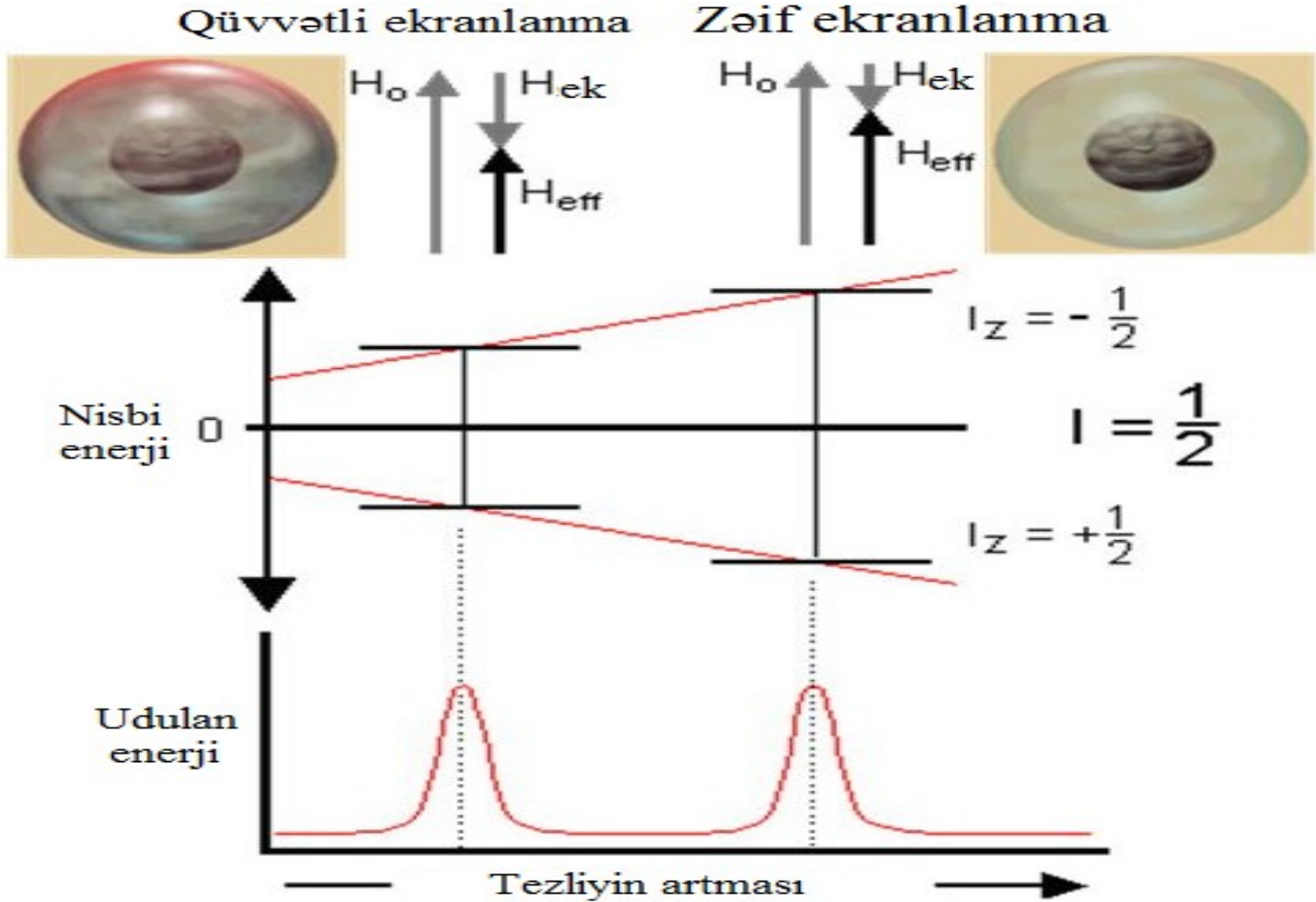
Atomun elektronlarının sayı artdıqca maqnit sahəsi və ona müvafiq pərdələnmə də artır



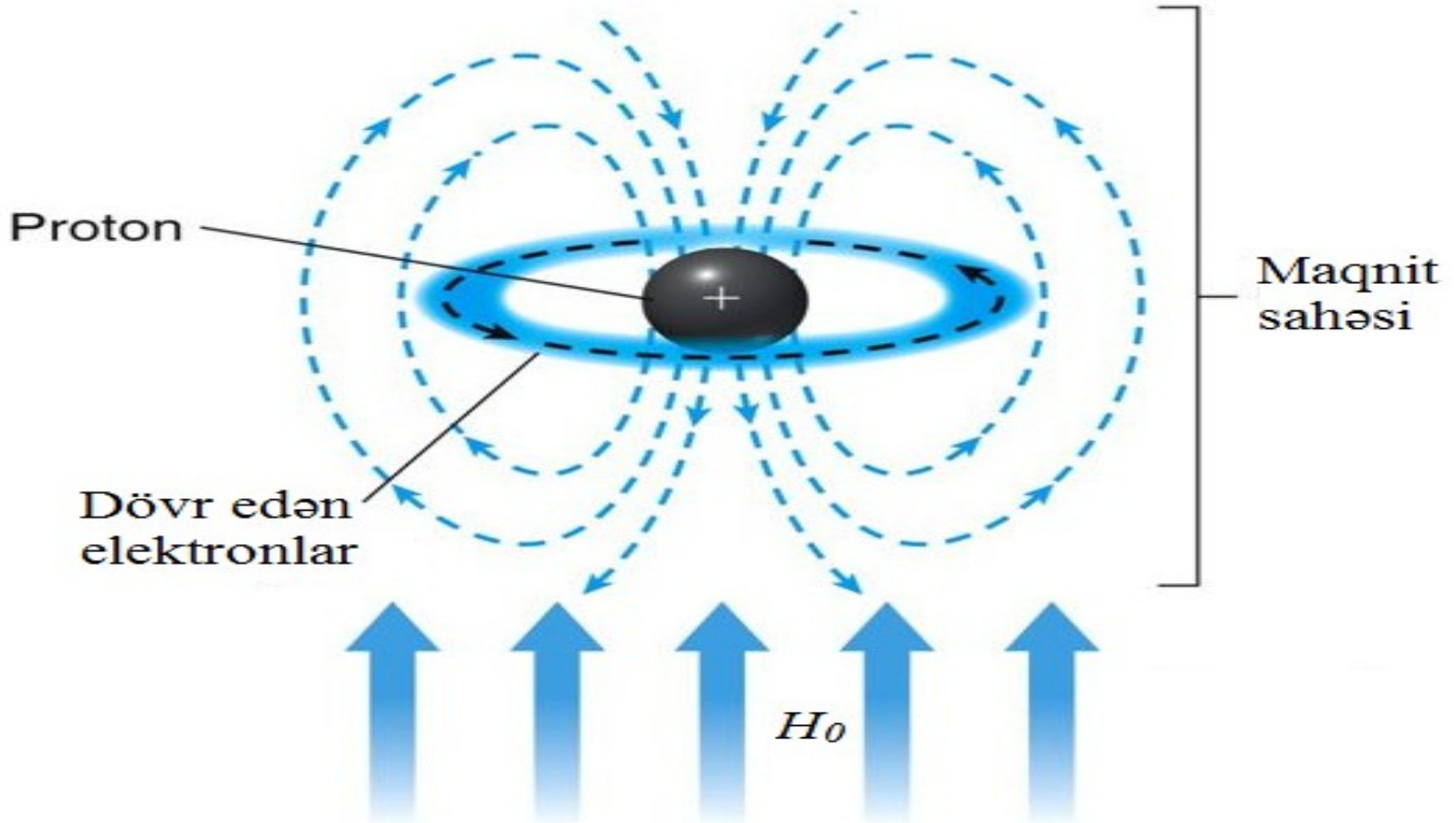
Elektron pərdələnmənin nüvənin Zeeman səviyyələrinə təsiri:

a – pərdələnməmiş, b – pərdələnməmiş

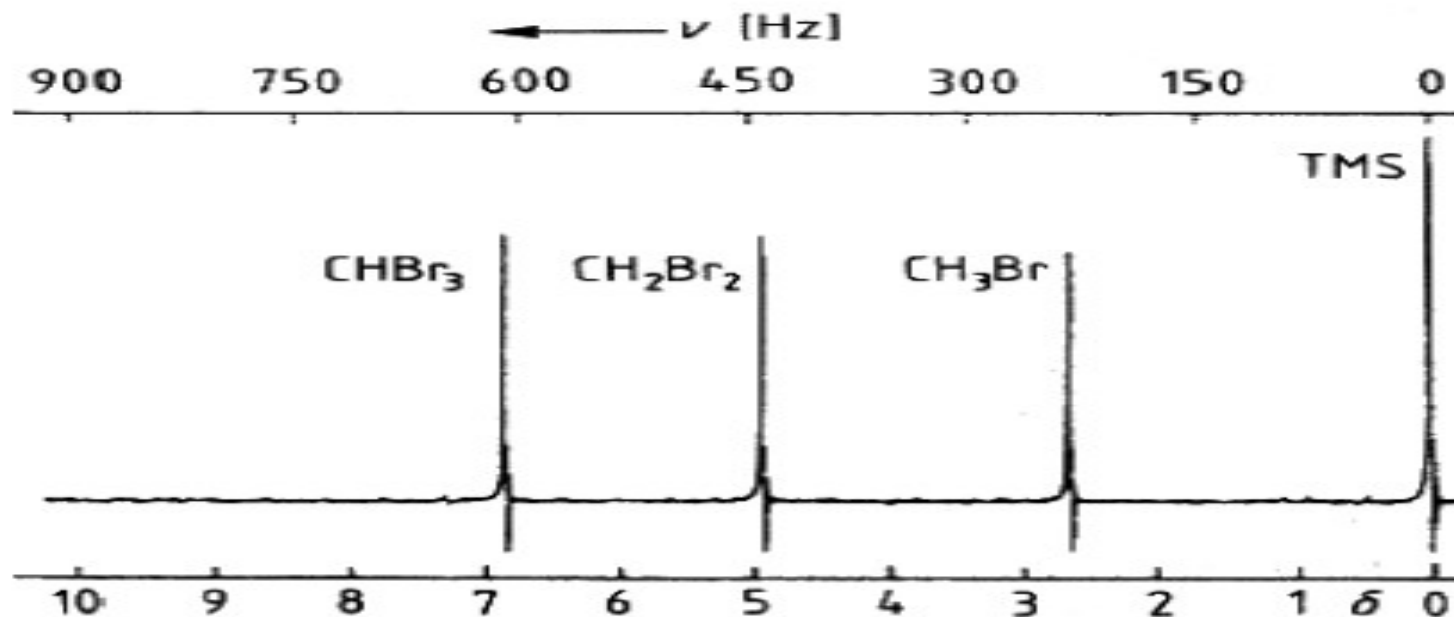
Nüvə ətrafındakı elektron buludu nə qədər sıxdırsa  $\sigma$  ekranlanma (pərdələnmə) əmsalı da o qədər böyük olur və spektrdə siqnal da bir o qədər sağa doğru (qüvvətli sahə) sürüşür



# Xarici maqnit sahəsi gərginliyinin rezonans həyəcanlamaya təsiri

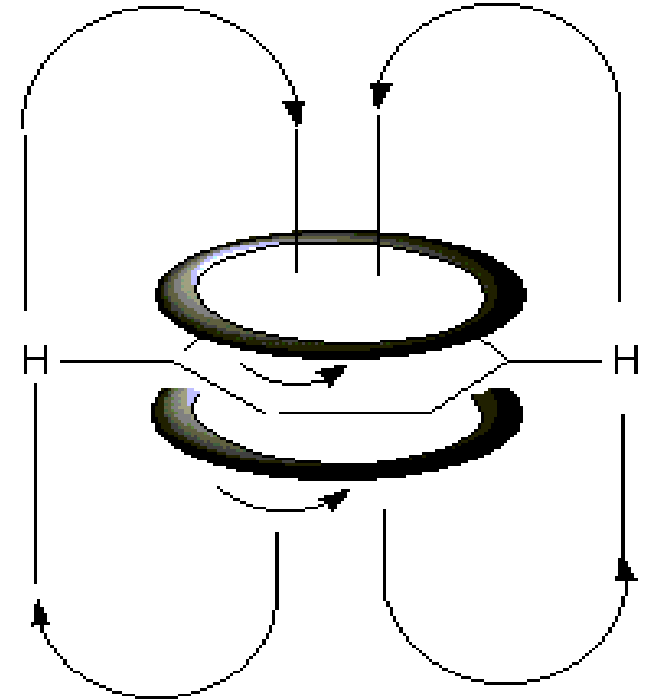
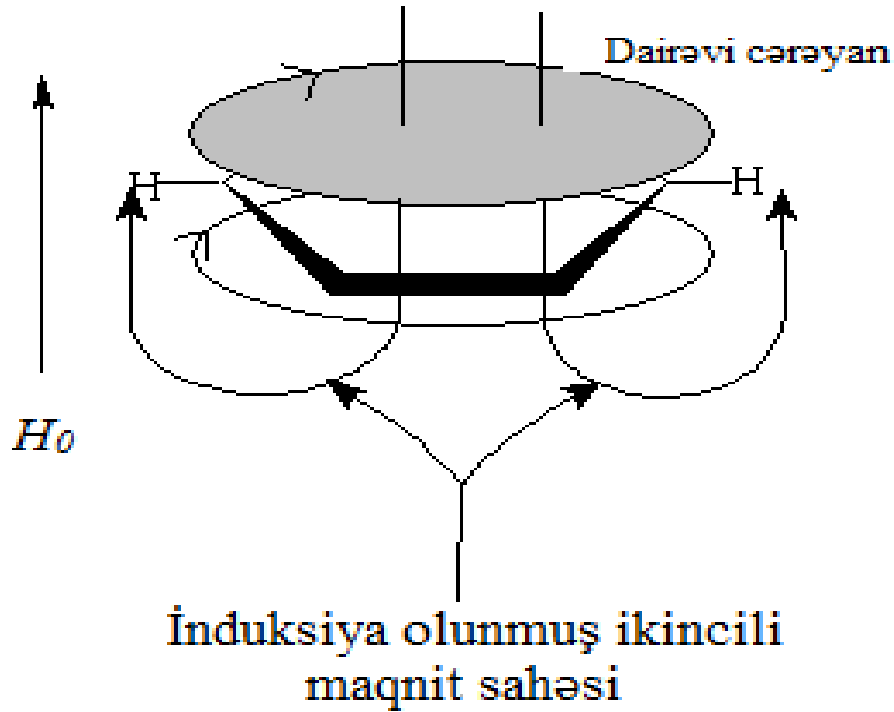


Bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ), metilen-bromid ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ )  
və metilbromid ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) qarışığının  $^1\text{H}$  NMR (90  
MHs) spektri

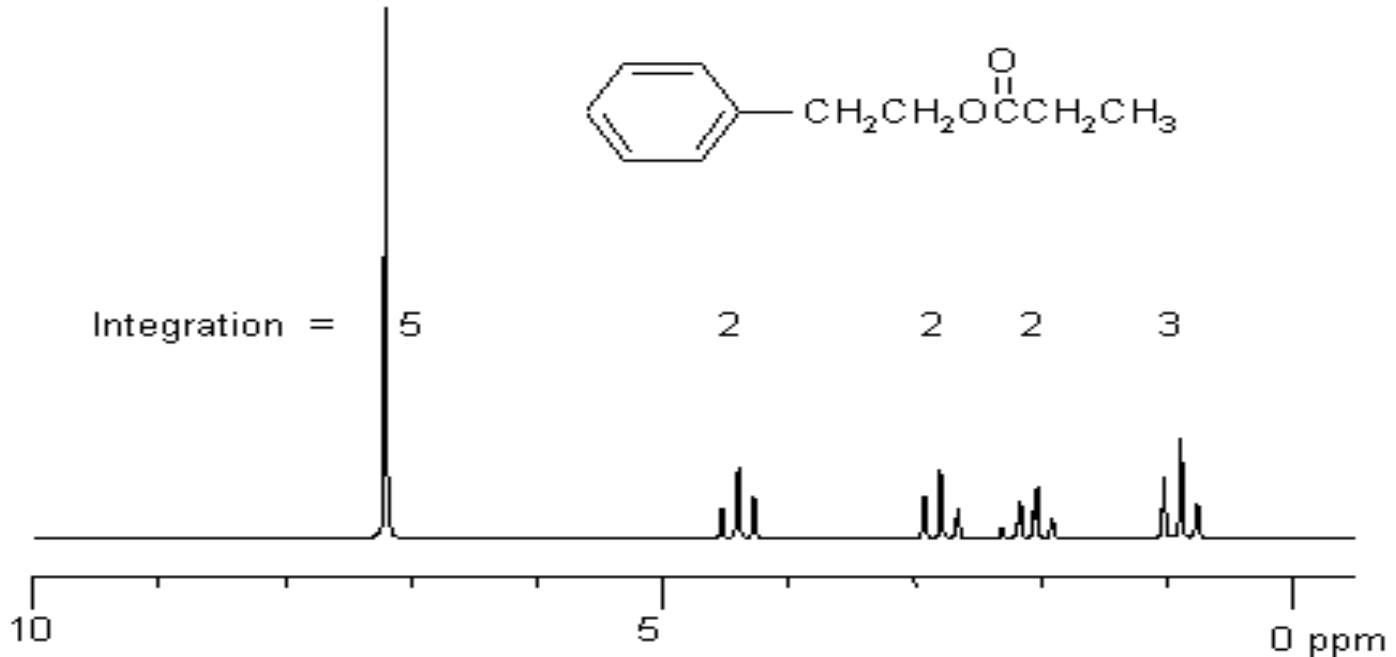


Kimyəvi sürüşmə  $\delta$  (m.h.) kəmiyyətinin ədədi qiyməti bu  
istiqamətdə dəyişir:  $6.82 (\text{CHBr}_3) > 4.90 (\text{CH}_2\text{Br}_2) > 2.63$   
( $\text{CH}_3\text{Br}$ )

# Nüvənin ekranlanması



# İnteqral



Müəyyən şəraitdə protonların rezonans siqnallarının intensivliyi nüvələrin sayı ilə düz mütənasibdir və pikin sahəsi ilə ölçülür

# İntegral kimyəvi sürüşmədən asılı deyildir

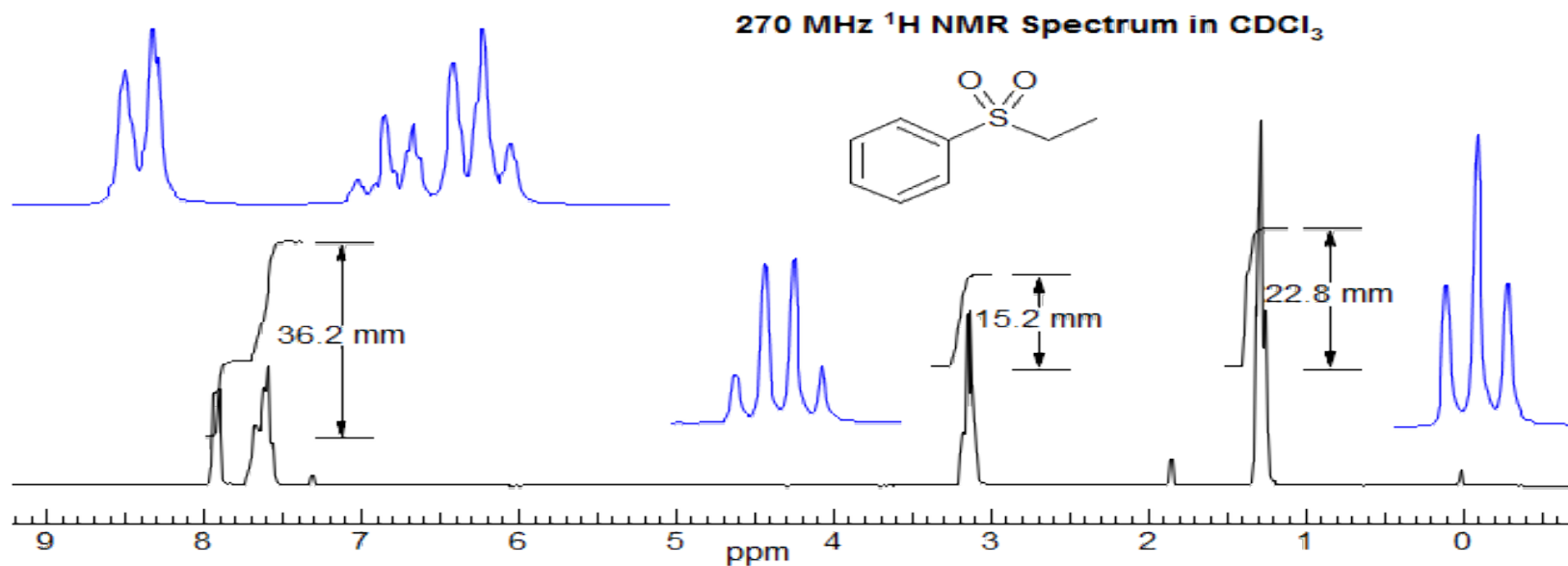
İntegral intensivlik



1 2 3



1 2 3



# Multipletlik, spin-spin təsir əmsalı (SSTƏ, J), maqnit ekvivalent nüvələr

Singlet siqnallar maqnit ekvivalent protonlara,  
çox xətlı multiplet siqnallar isə maqnit qeyri-  
ekvivalent nüvələrə məxsusdur



b

iki siqnal



a

b

a

iki siqnal



a

b

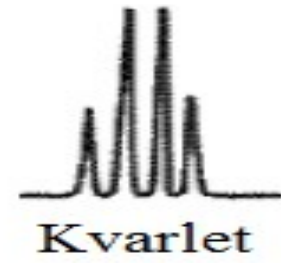
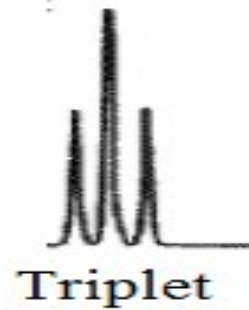
c

üç siqnal

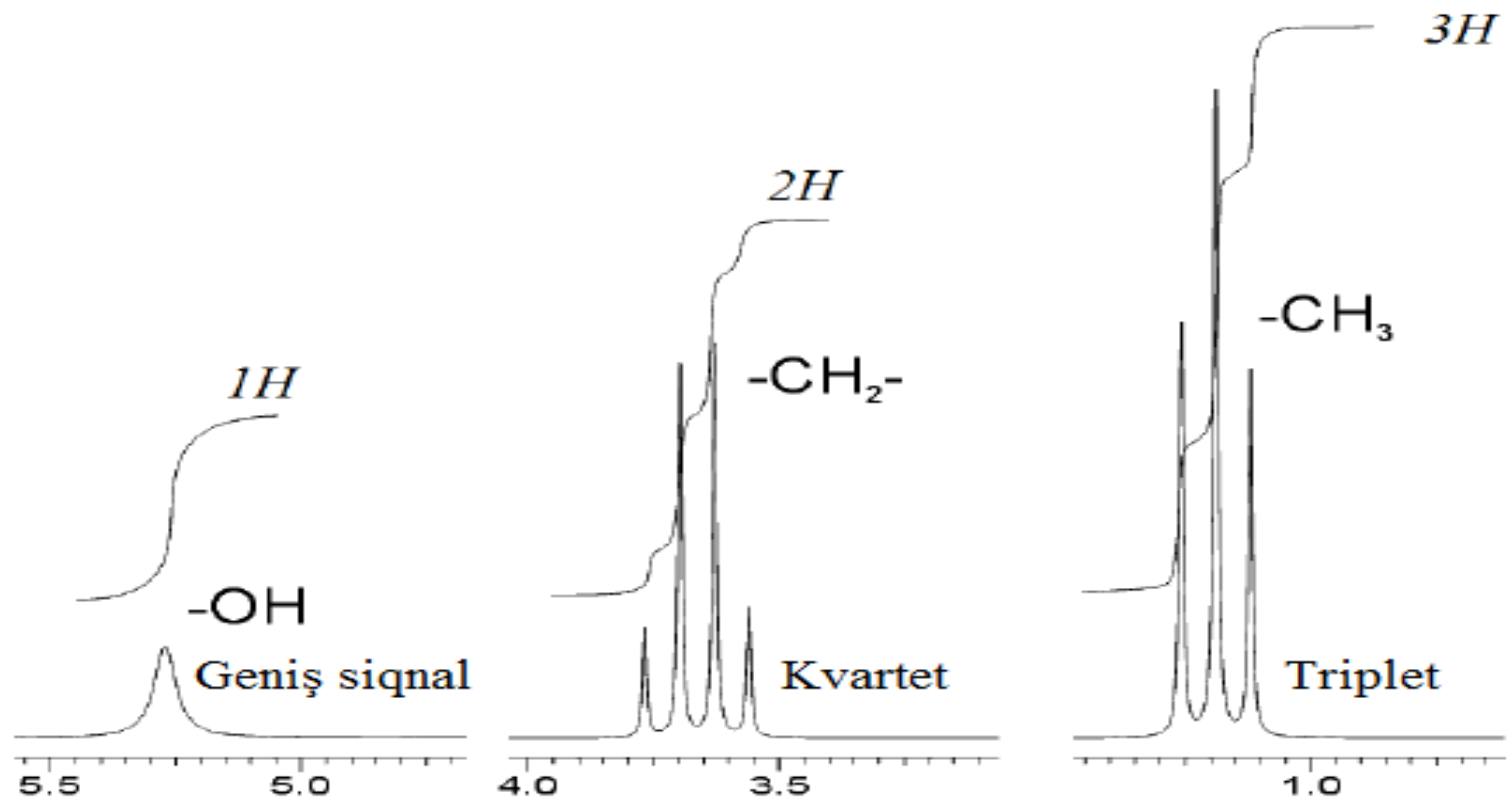
a



# Signalların multiplietliyi (parçalanması)

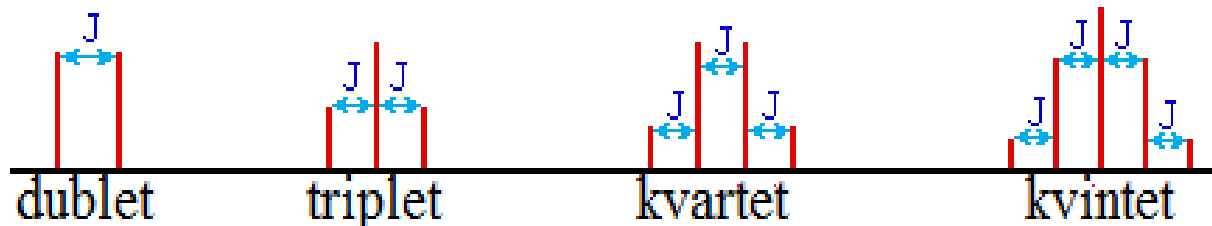


# Etil spirtinin (90 MHz) $^1\text{H}$ NMR spektri



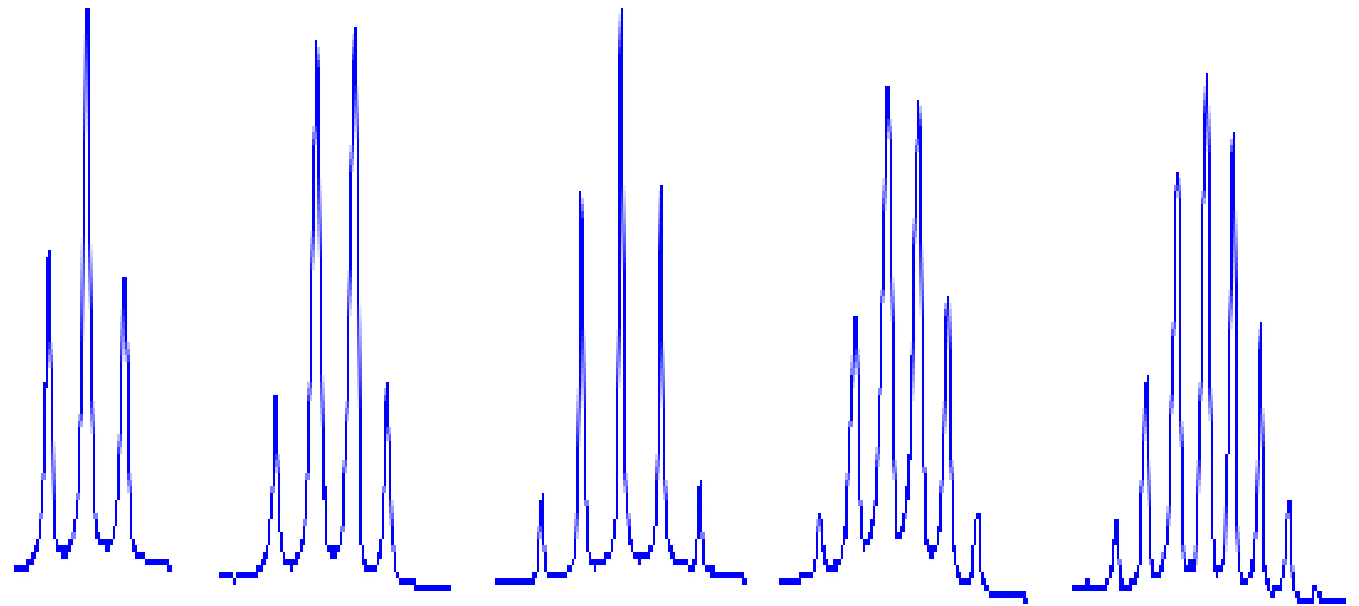
# Paskal üçbucağı

Qonşu nüvələrin sayı	Xətlərin integral intensivlikləri	Multipletin adlandırılması və işarələnməsi
0	1	sinqlet (s)
1	1 1	dublet (d)
2	1 2 1	triplet (t)
3	1 3 3 1	kvartet və ya kvadruplet (k)
4	1 4 6 4 1	kvintiplet və ya kvintet (p)
5	1 5 10 10 5 1	seksstiplet və ya seket
6	1 6 15 20 15 6 1	septiplet və ya septet
7	1 7 21 35 35 21 7 1	oktiplet və oktet



# Paskal üçbucağı

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



Intensities

triplet n = 2

quartet n = 3

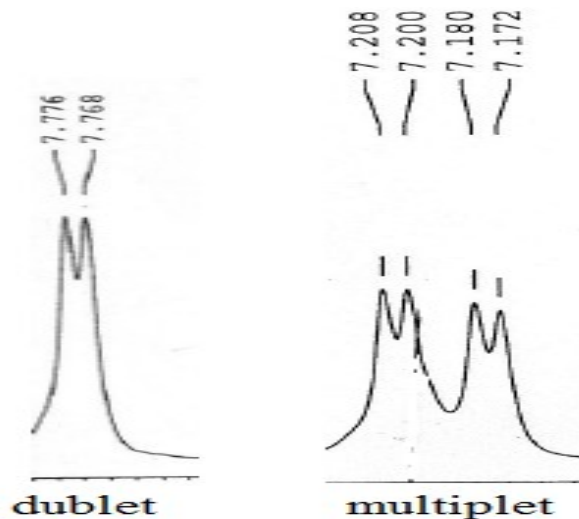
pentet n = 4

sextet n = 5

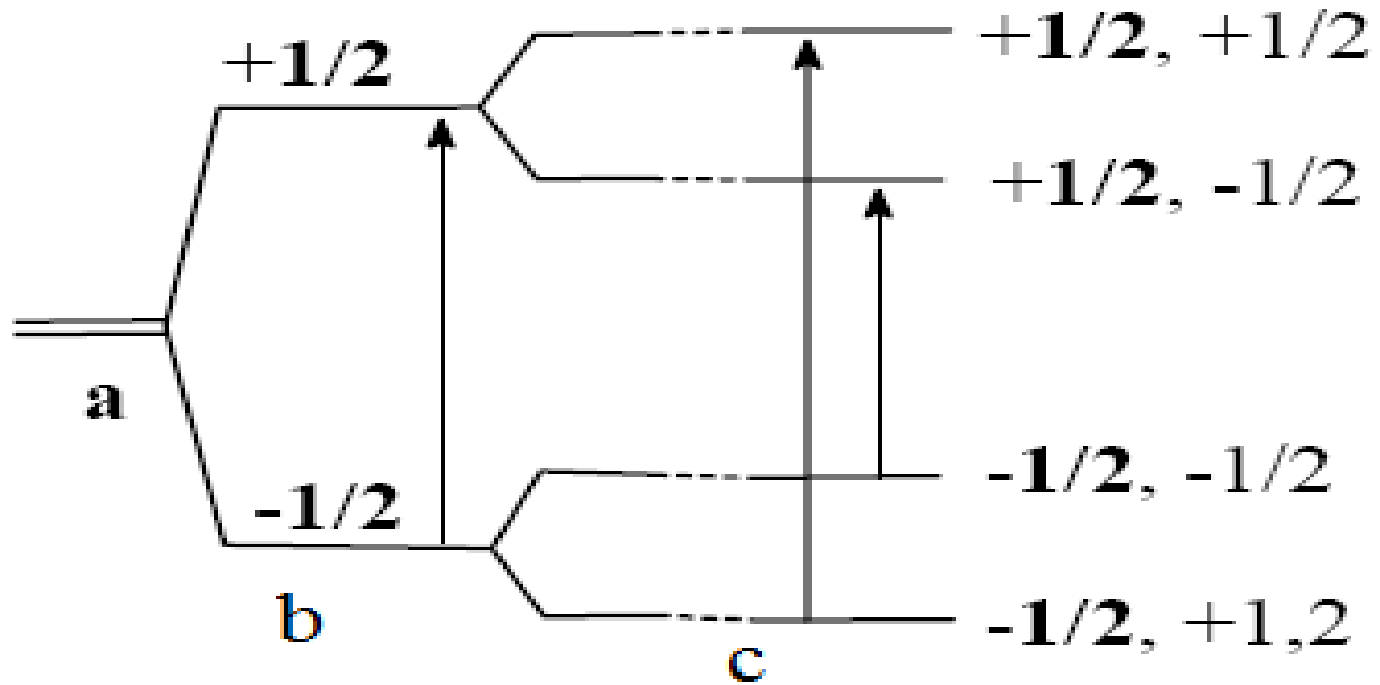
nonet n = 8

# Multiplet parçalanmış signalın kimyəvi sürüşməsini müəyyən etmək üçün

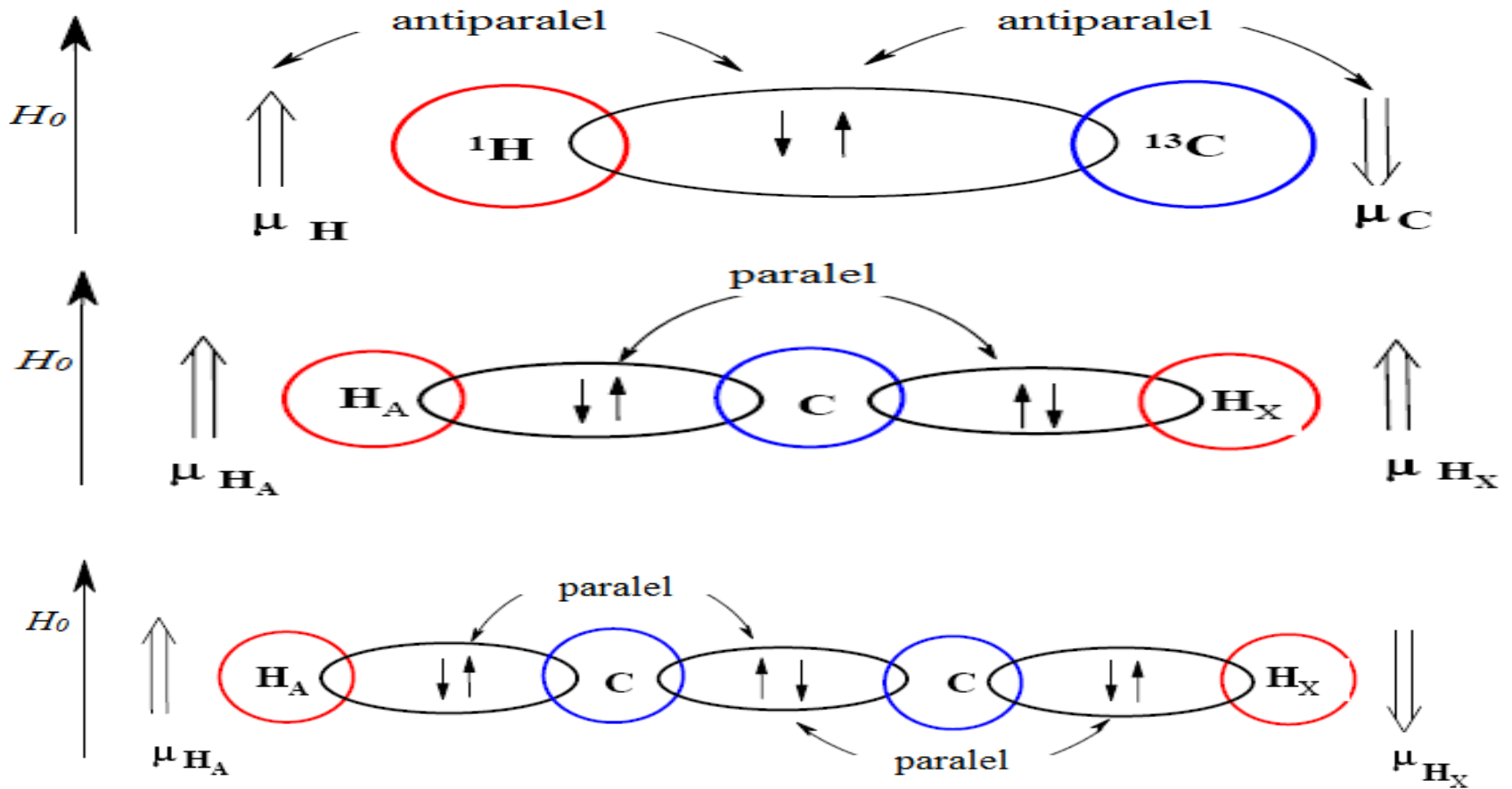
sinqlet heç bir çətinlik törətmir. Dubletin kimyəvi sürüşməsini tapmaq üçün onların hər iki xəttinin kimyəvü sürüşmələrinin cəminin yarısı hesablanır. Multipletin kimyəvi sürüşməsi sağ və sol kimyəvi sürüşmələr göstərilməklə qeyd edilir. Məs., şək. 4.-də göstərilən dubletin kimyəvi sürüşməsi:  $\delta = (7.776 + 7.768) / 2 = 7.77$  m.h., multipletin kimyəvi sürüşməsi:  $\delta$  7.17-7.21 m.h.

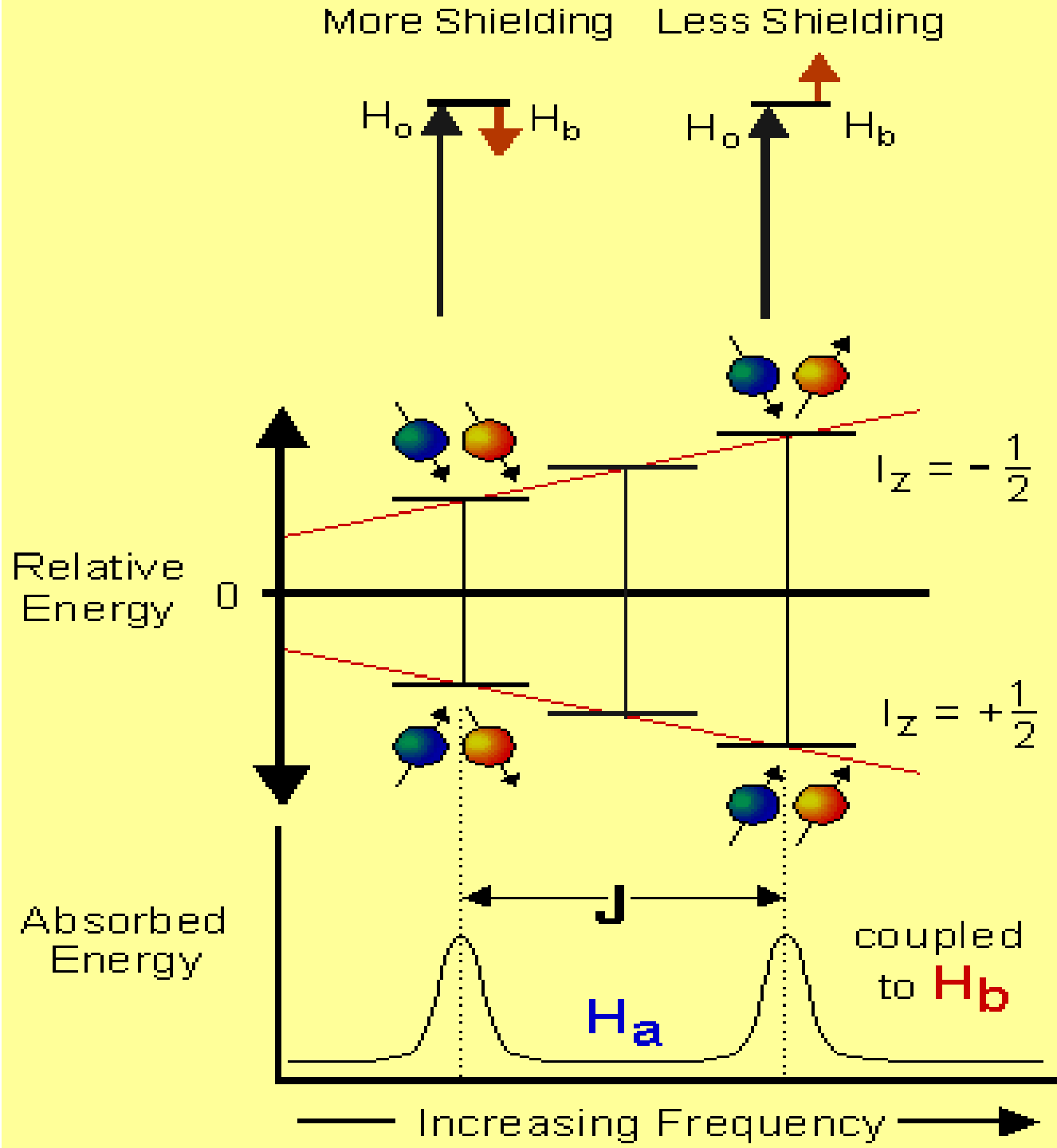
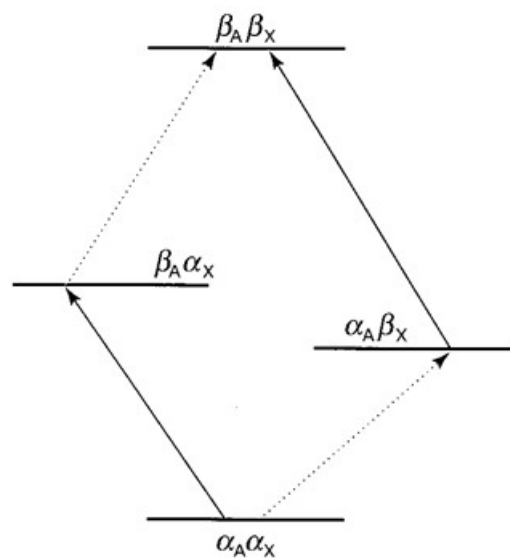


# Spin vəziyyətinin üç halı (a, b və c)



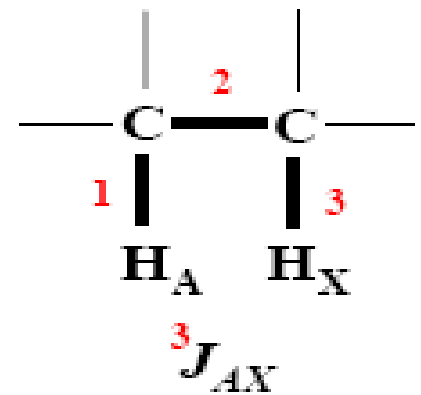
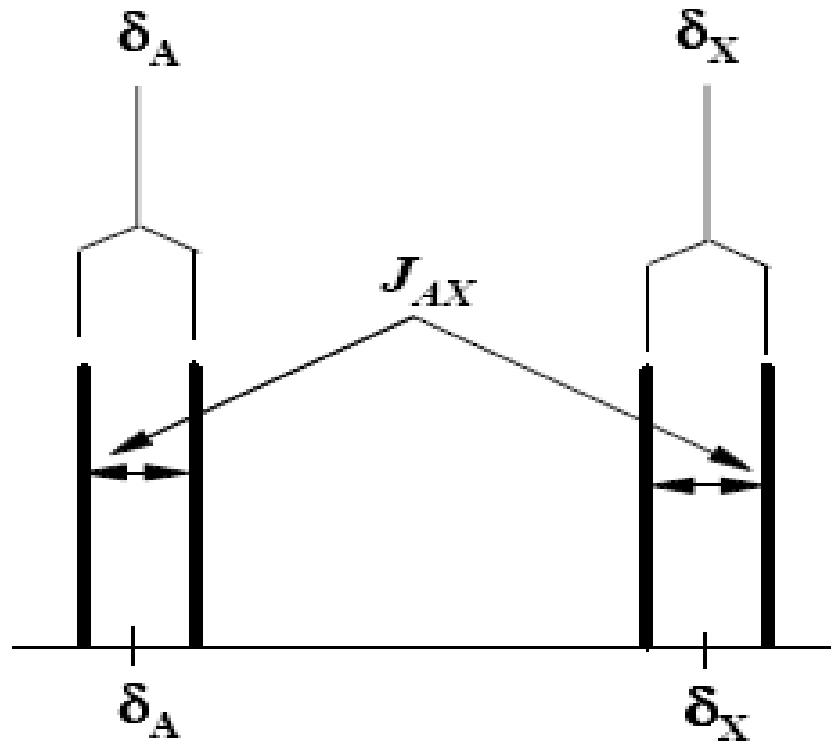
# C-H rabitəsi elektronları vasitəsilə spin-spin təsir



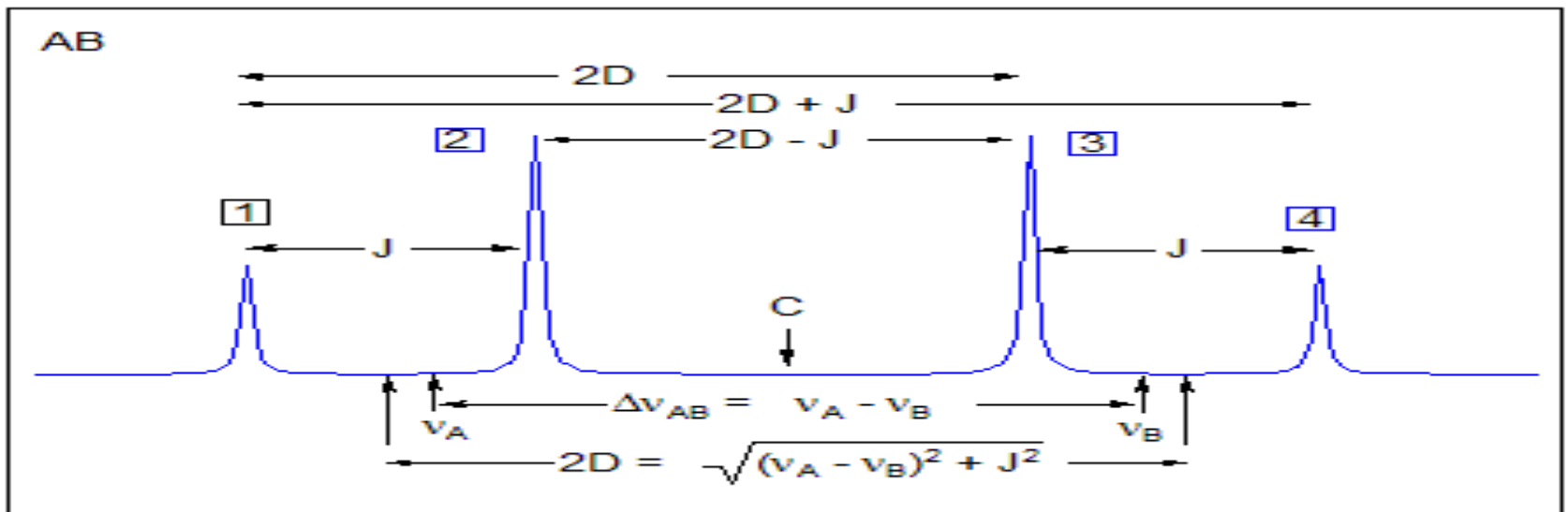
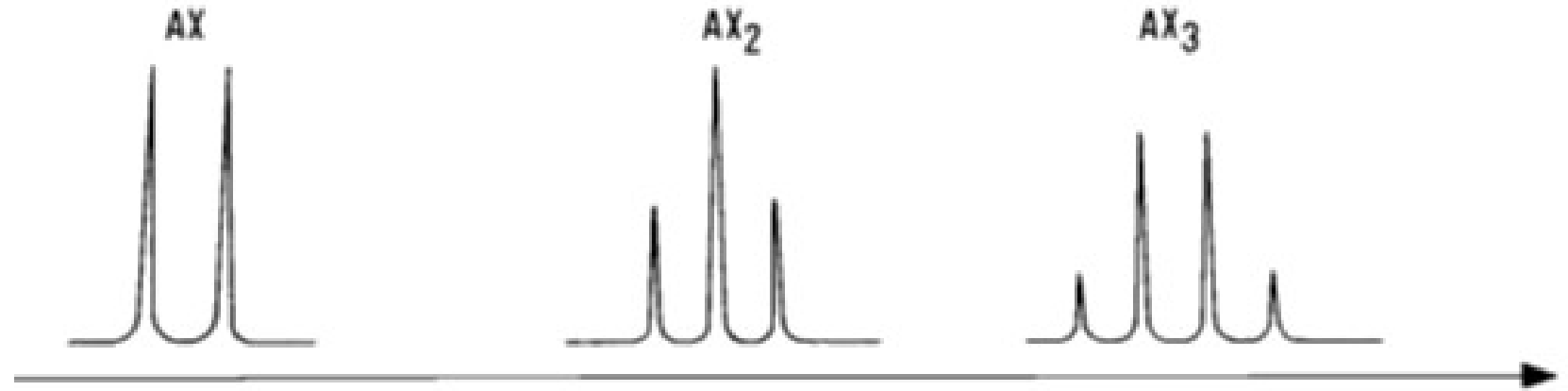




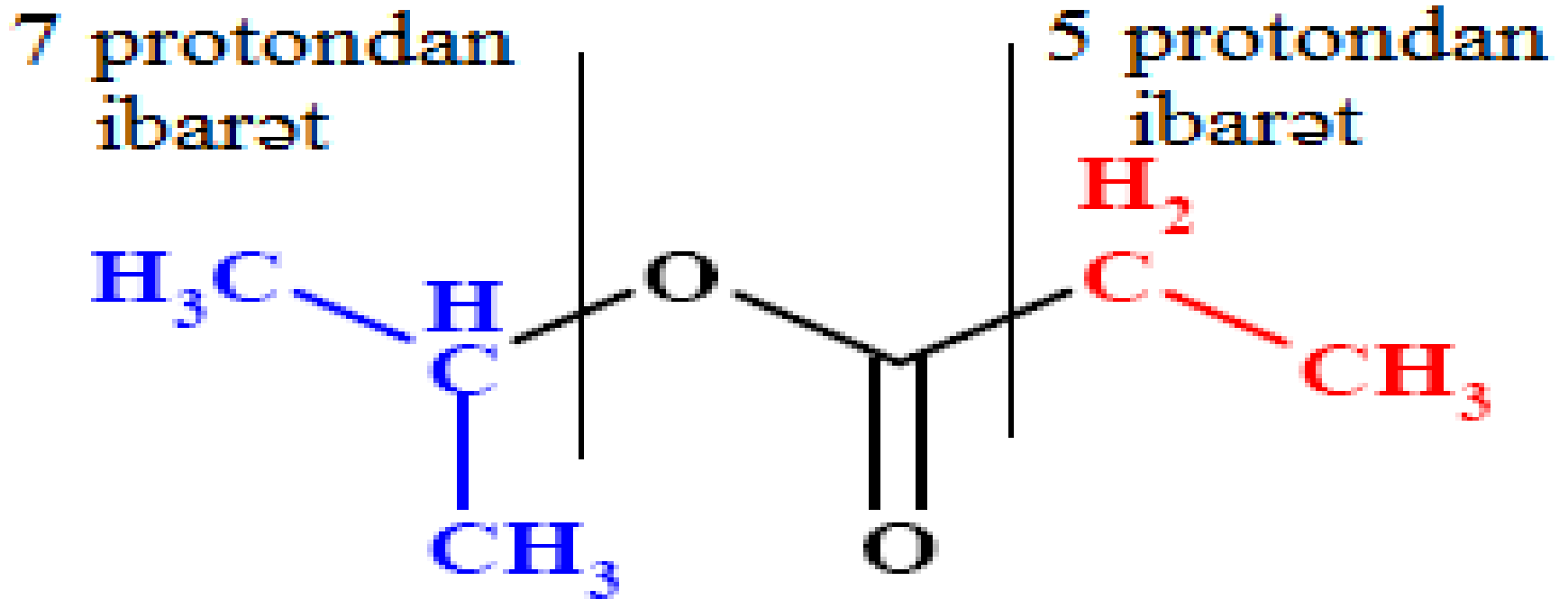
# Qarşılıqlı təsirdə olan $H_A$ və $H_X$ protonlarının spin-spin parçalanması



# Spin sistemlər

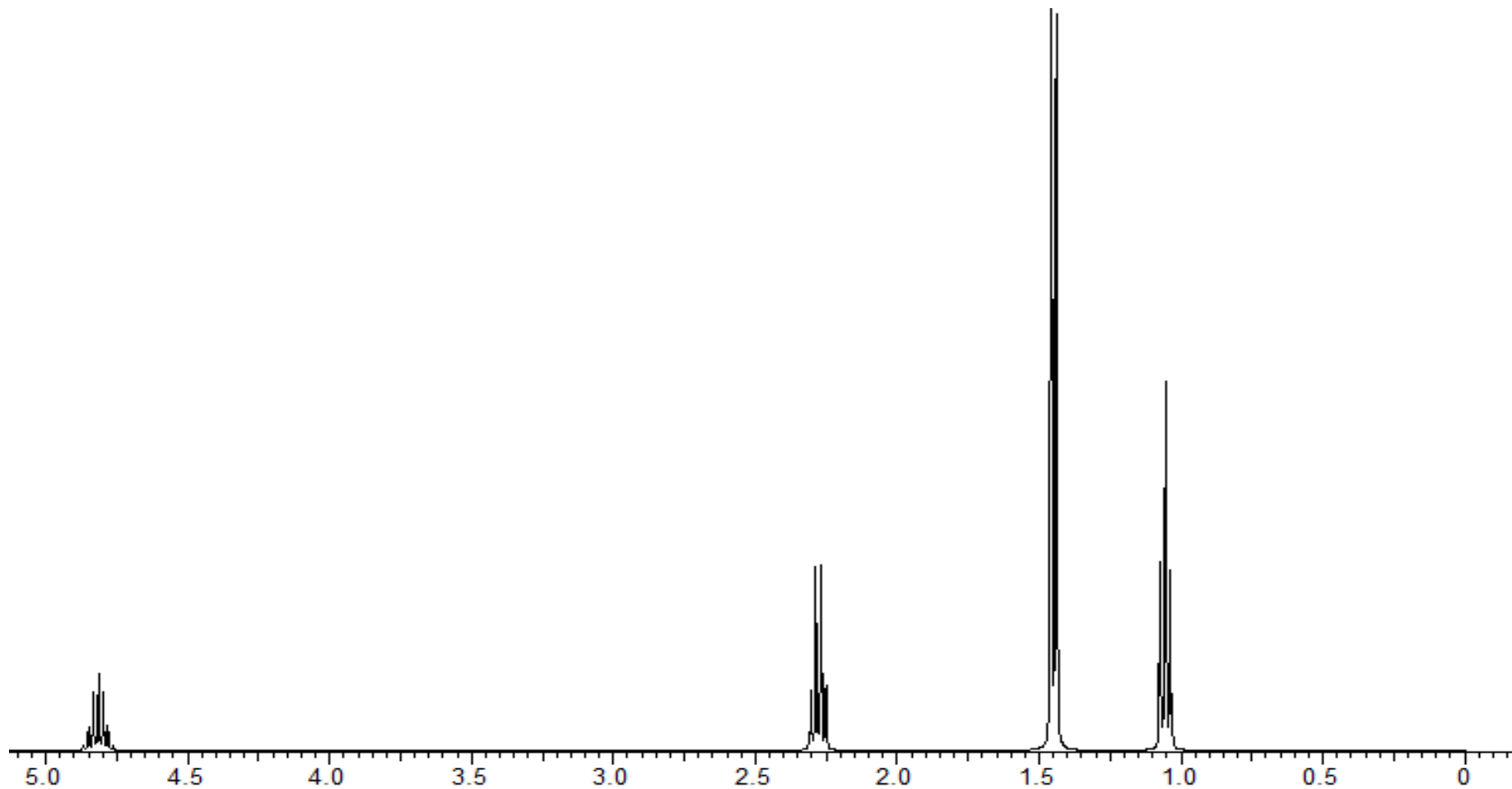


# Spin sistemləri



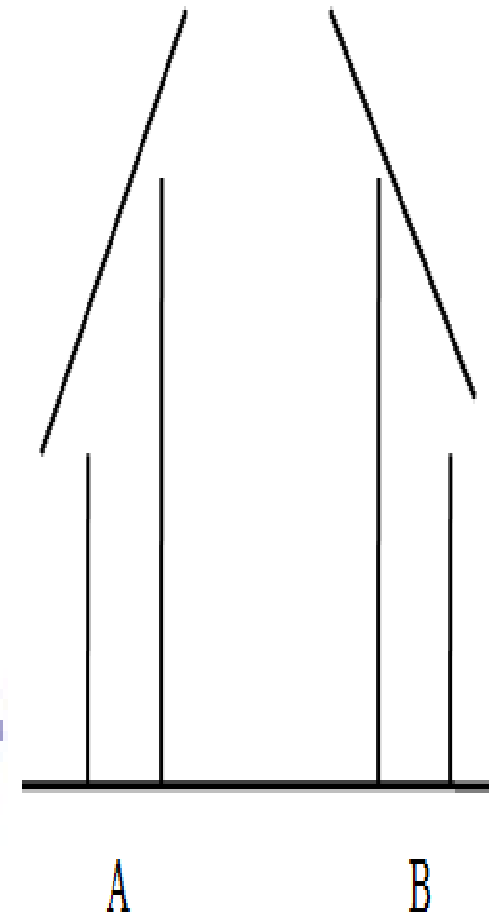
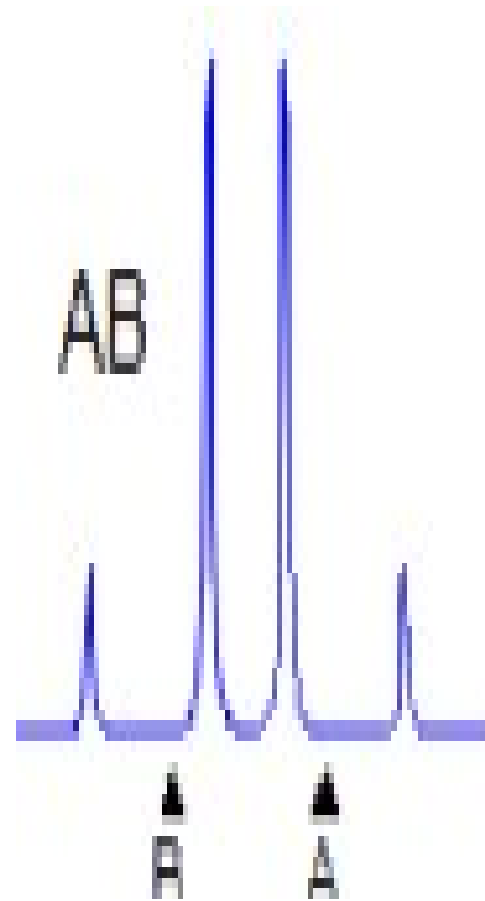
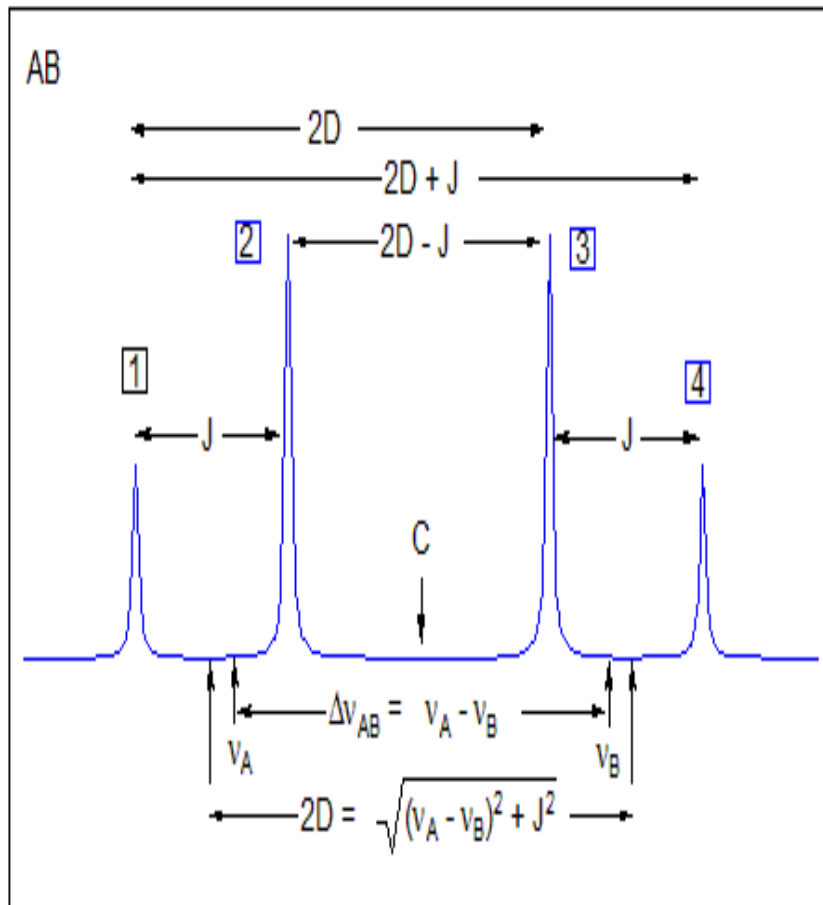
İzopropil-propionat molekulunun spin sistemləri

# İzopropil-propionatın $^1\text{H}$ NMR-spektri

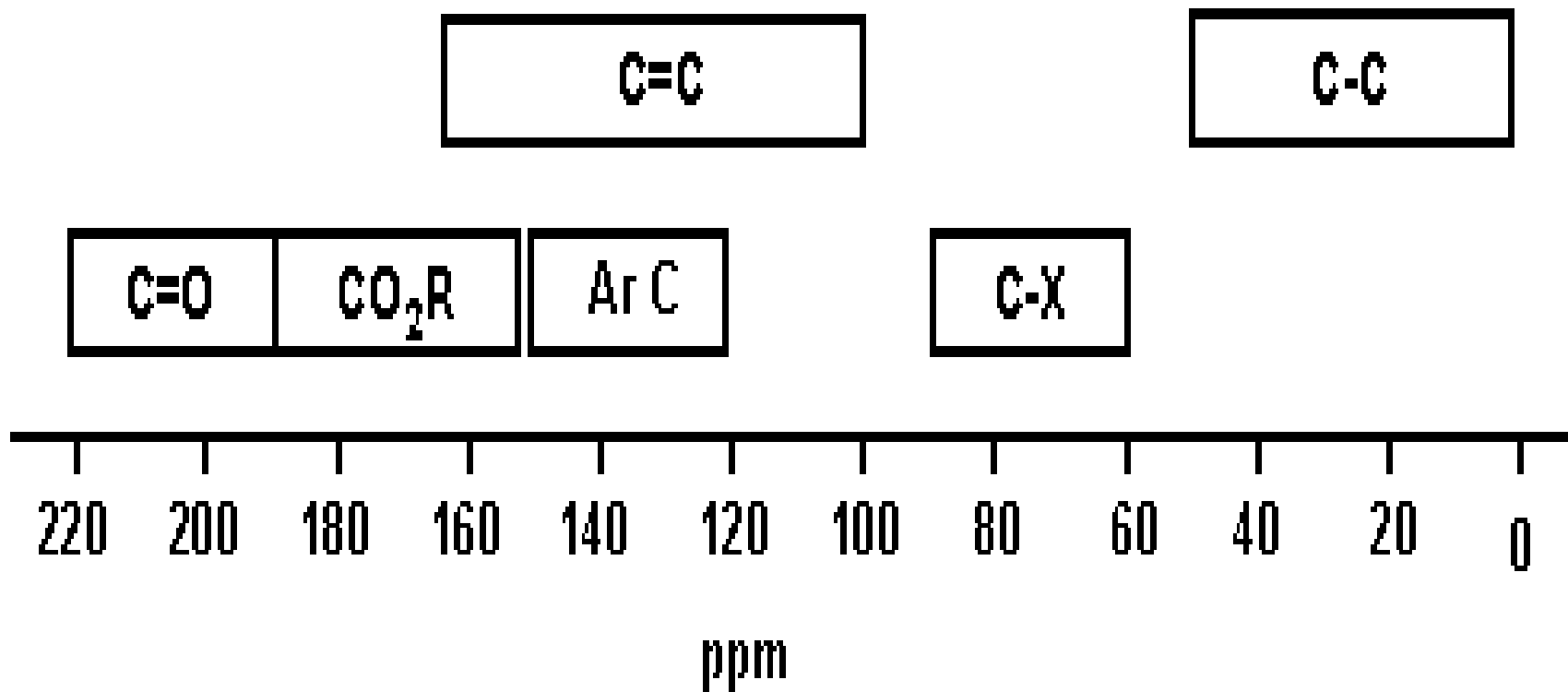


Spin sistemi	Molekul quruluşu	A multiplet	X multiplet
AX	-CH <sup>A</sup> -CH <sup>X</sup> -	dublet (1:1)	dublet (1:1)
AX <sub>2</sub>	-CH <sup>A</sup> -CH <sup>X</sup> <sub>2</sub> -	triplet (1:2:1)	dublet (1:1)
AX <sub>3</sub>	-CH <sup>A</sup> -CH <sup>X</sup> <sub>3</sub> -	kvartet (1:3:3:1)	dublet (1:1)
AX <sub>4</sub>	-CH <sup>X</sup> <sub>2</sub> -CH <sup>A</sup> -CH <sup>X</sup> <sub>2</sub> -	kvintet (1:4:6:4:1)	dublet (1:1)
AX <sub>6</sub>	-CH <sup>X</sup> <sub>3</sub> -CH <sup>A</sup> -CH <sup>X</sup> <sub>3</sub> -	septet (1:6:15:20:15:6:1)	dublet (1:1)
A <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	-CH <sup>A</sup> <sub>2</sub> -CH <sup>X</sup> <sub>2</sub> -	triplet (1:2:1)	triplet (1:2:1)
A <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-CH <sup>A</sup> <sub>2</sub> -CH <sup>X</sup> <sub>3</sub> -	kvartet (1:3:3:1)	triplet (1:2:1)
A <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	-CH <sup>X</sup> <sub>2</sub> -CH <sup>A</sup> <sub>2</sub> -CH <sup>X</sup> <sub>2</sub> -	kvintet (1:4:6:4:1)	triplet (1:2:1)

# AB spin sisteminin nəzəri spektri

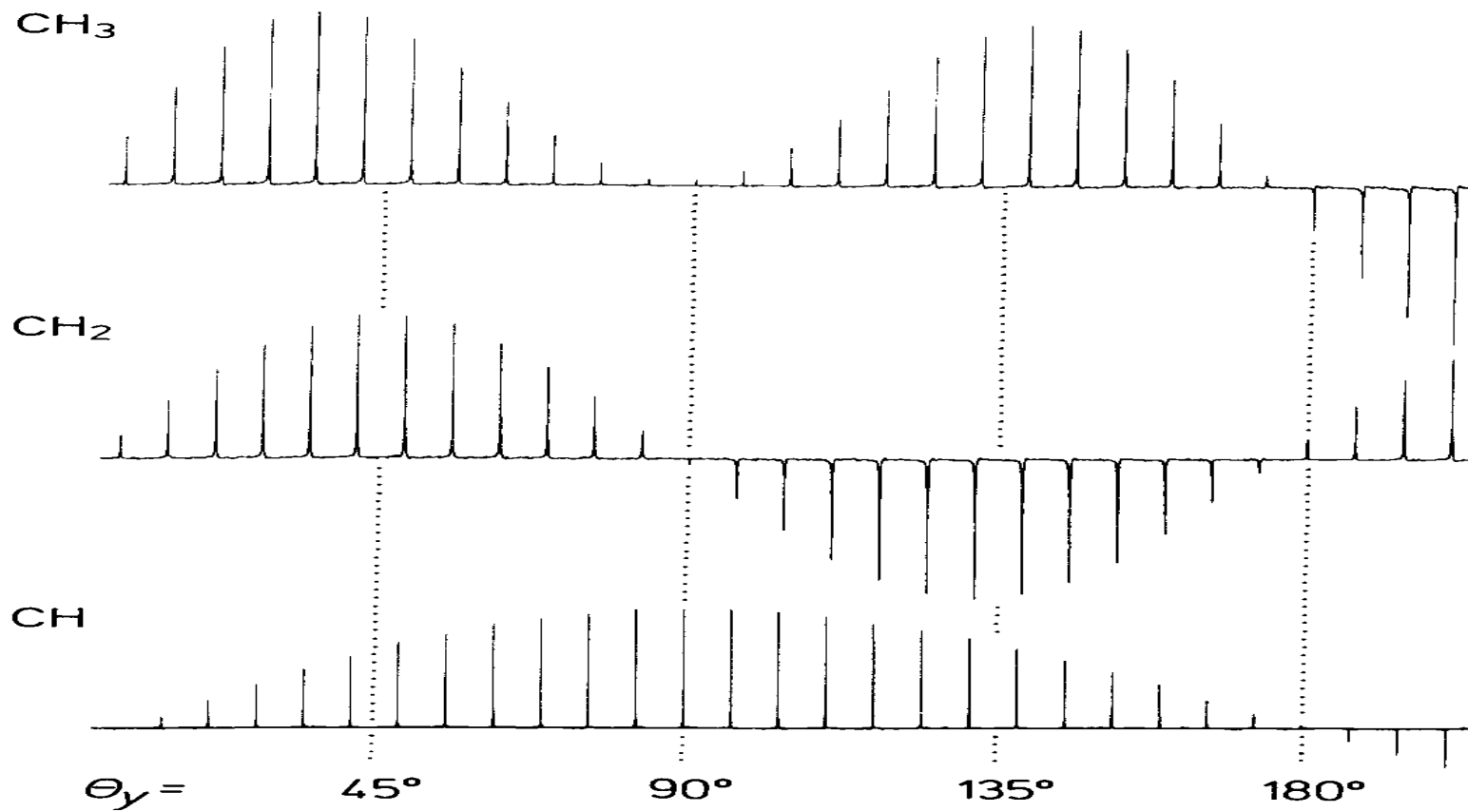


# $^{13}\text{C}$ NMR-spektroskopiya



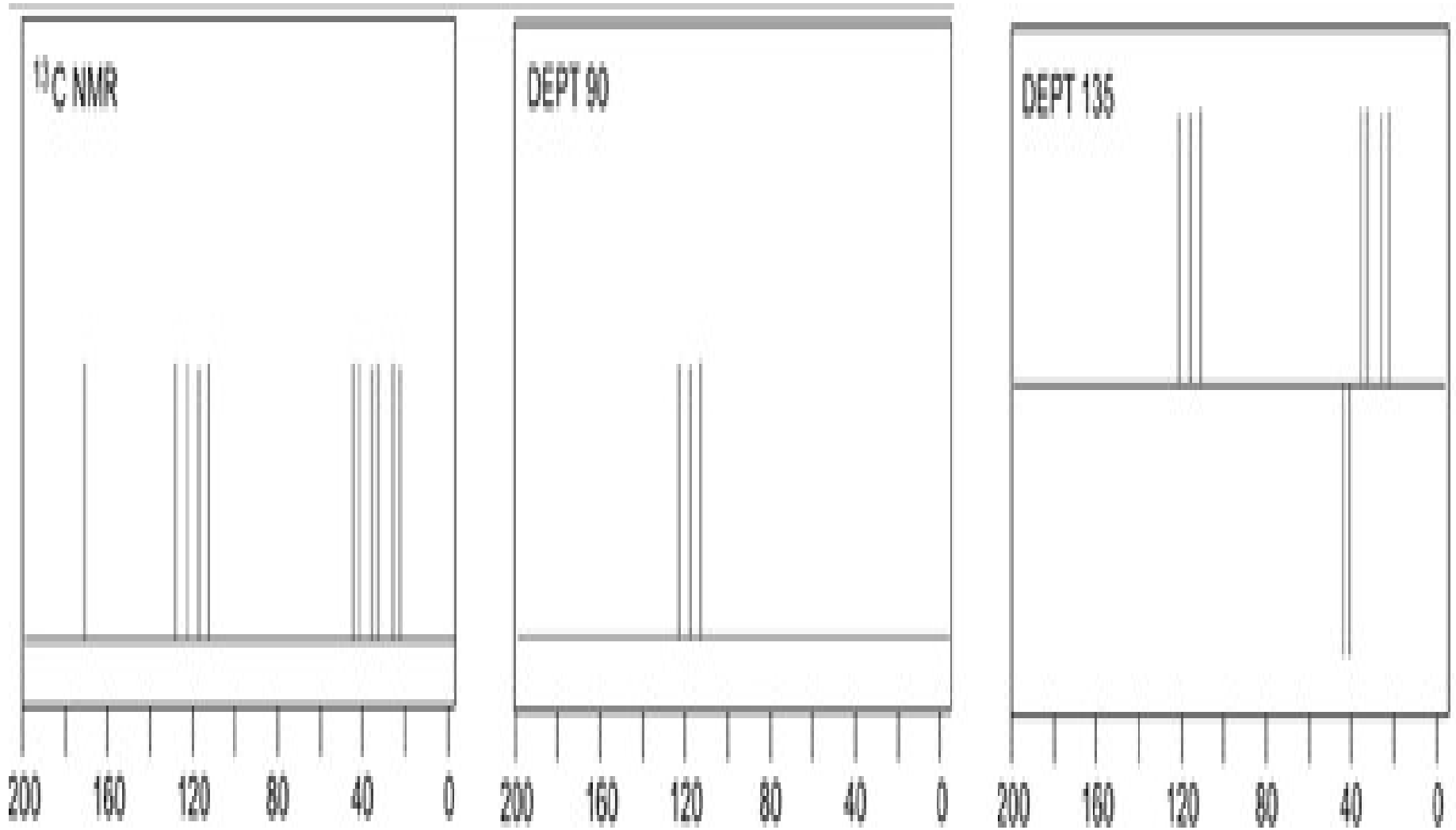
where X implies an electronegative heteroatom e.g. O

# DEPT



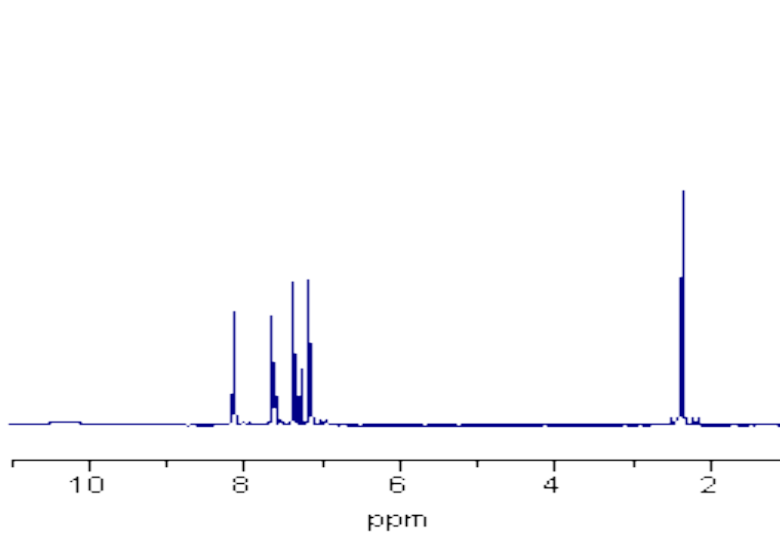


# $^{13}\text{C}$ və DEPT (90 və 135) spektrlər

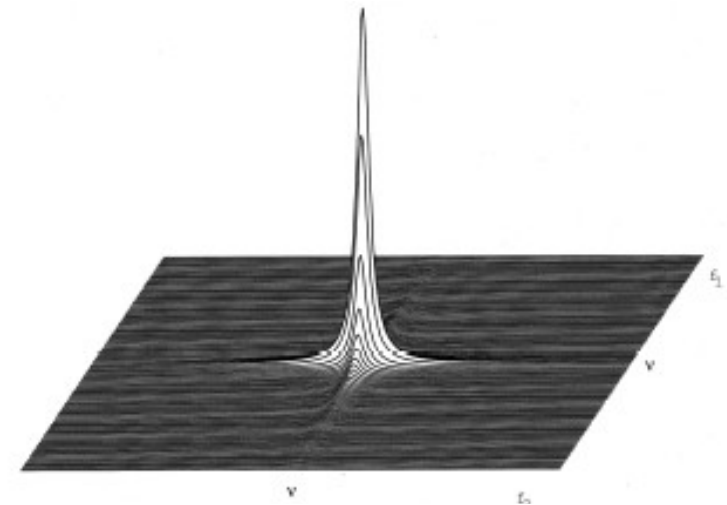
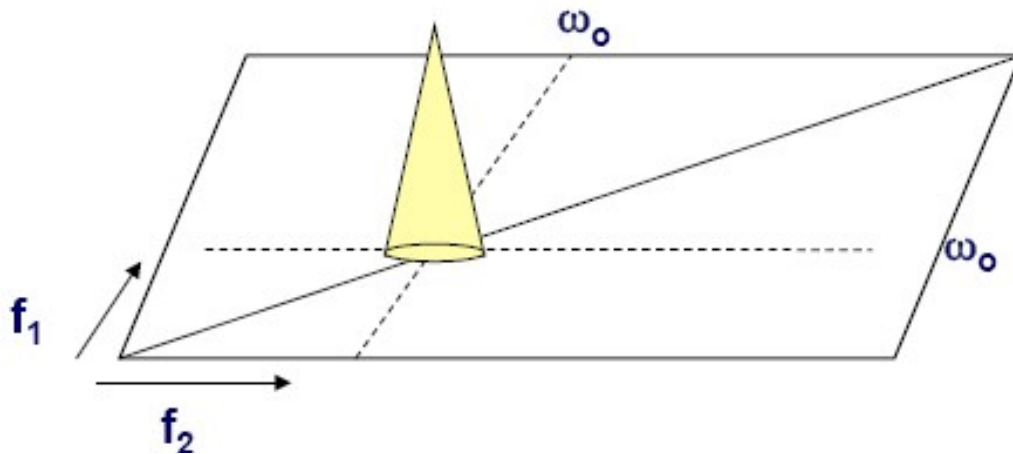
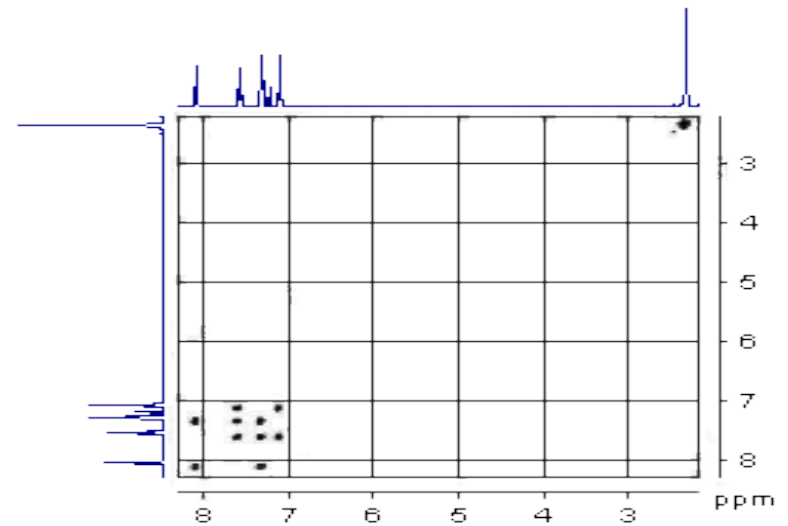


# İkiölçülü (2D) NMR spektroskopisi

1D-NMR-Spektrum

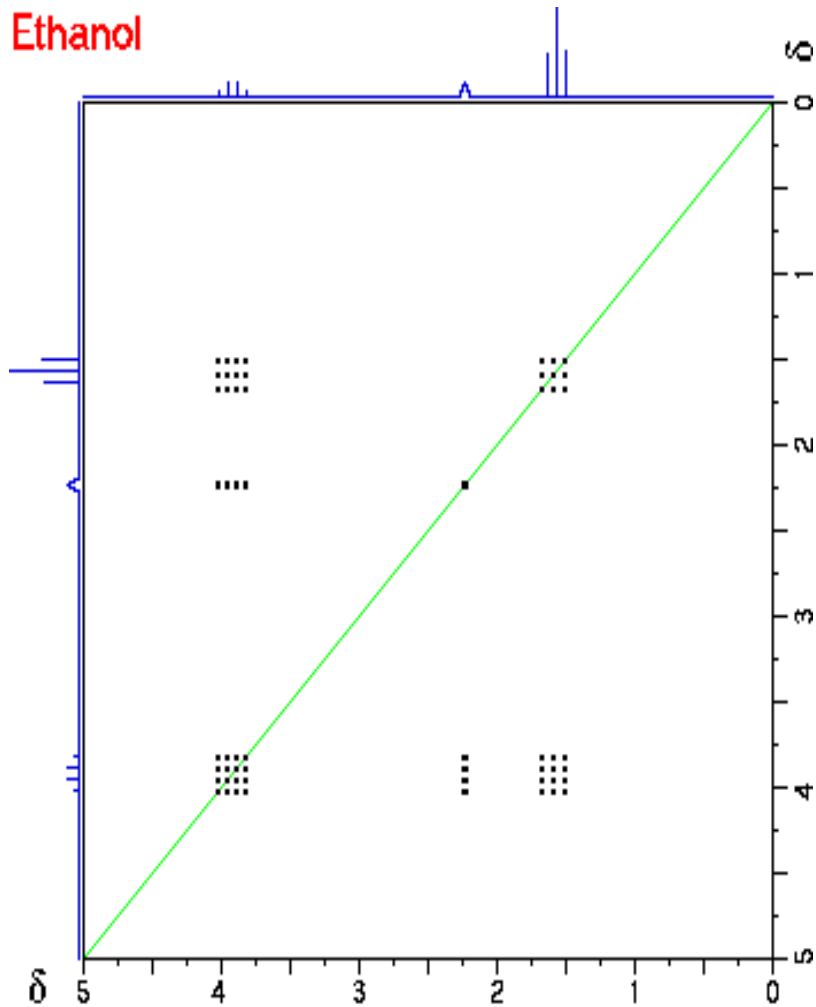


2D-NMR-Spektrum

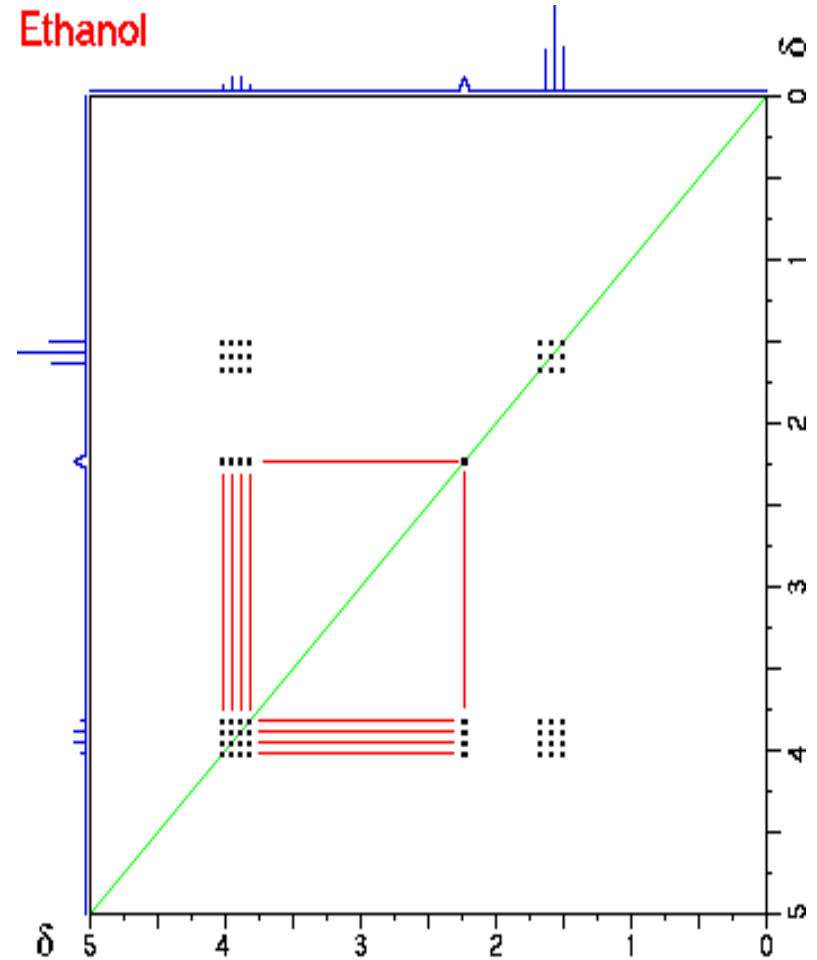


# COSY (COrrelation SpectroscopY)

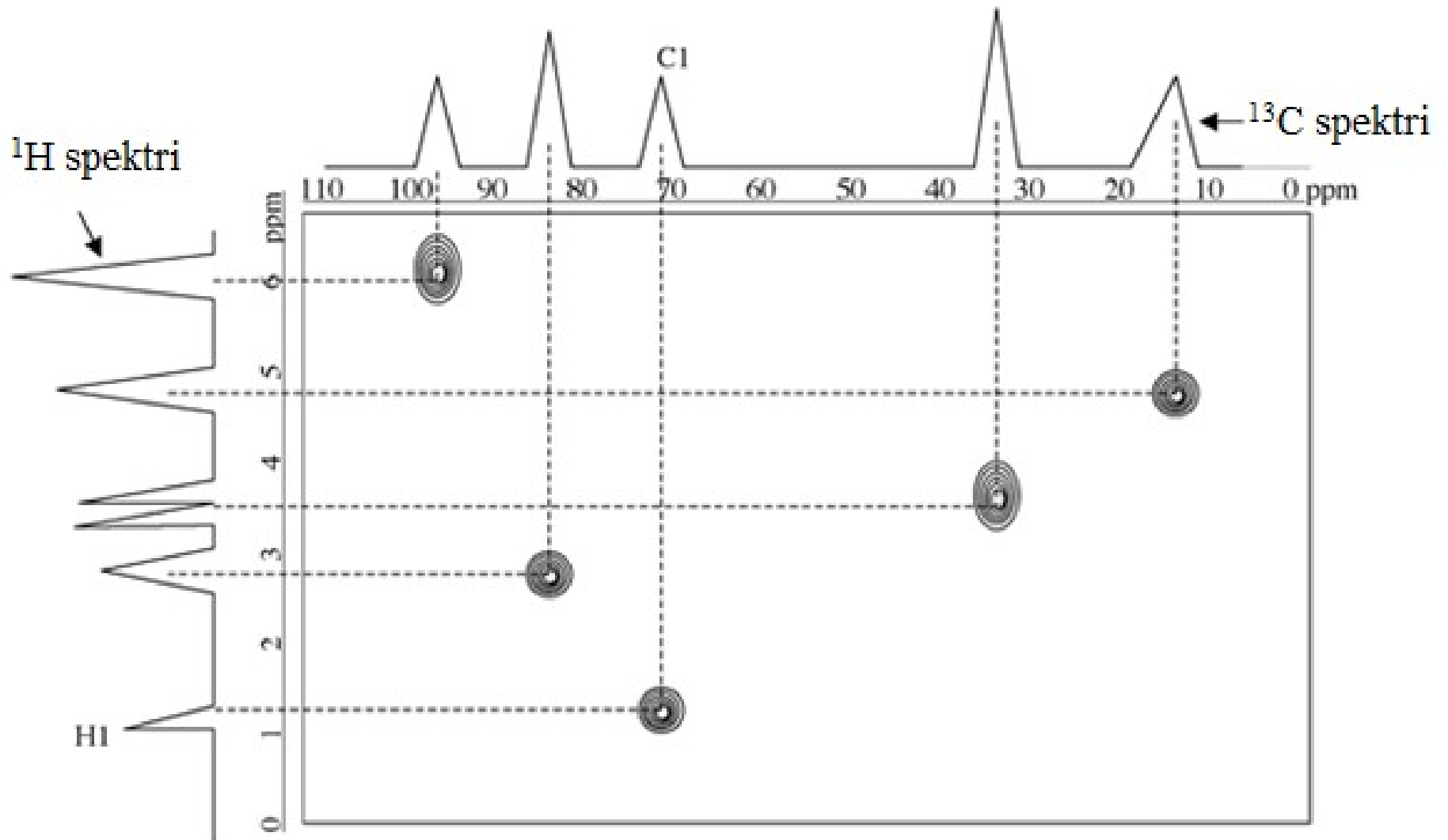
Ethanol



Ethanol

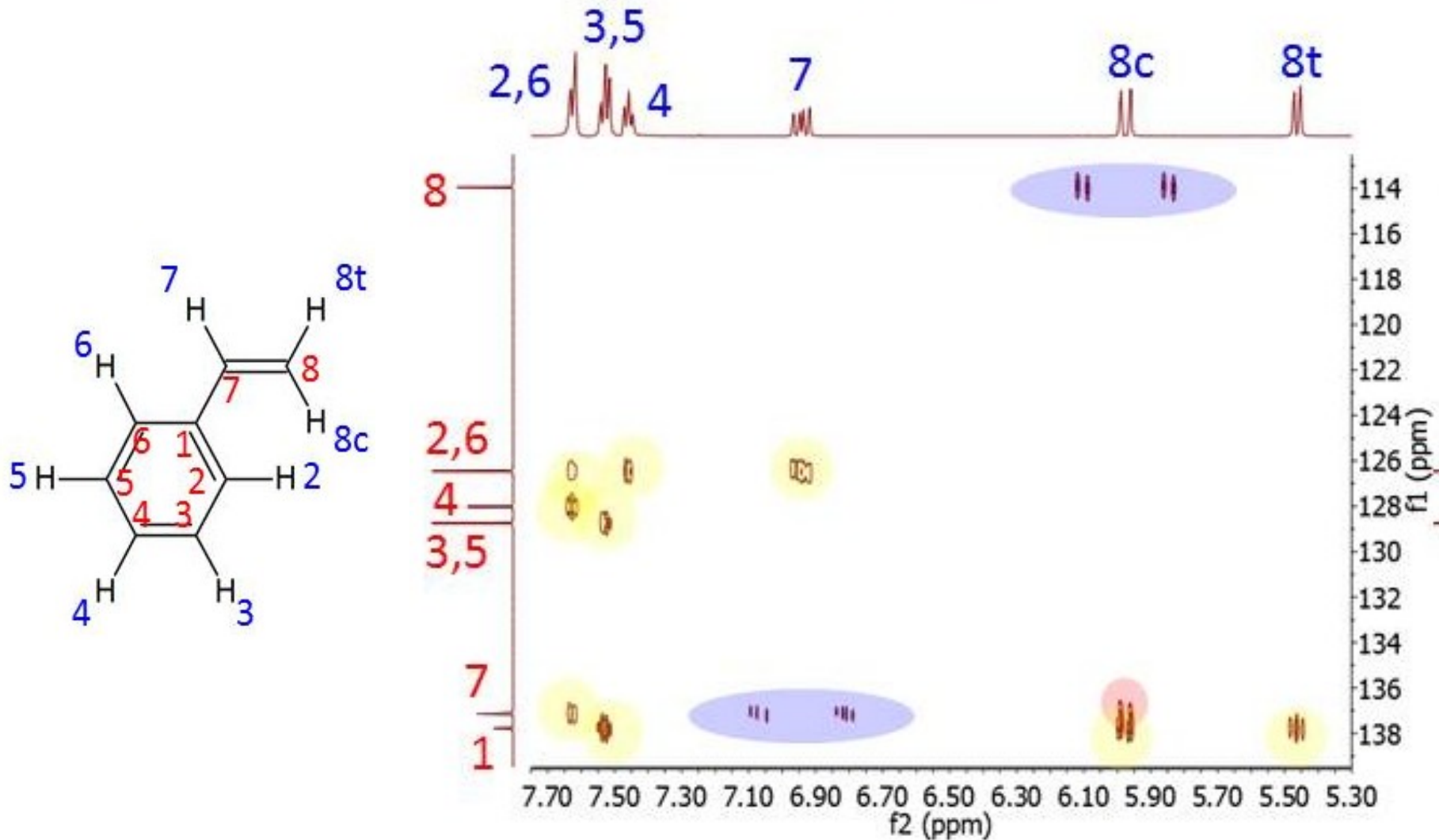


# HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence)

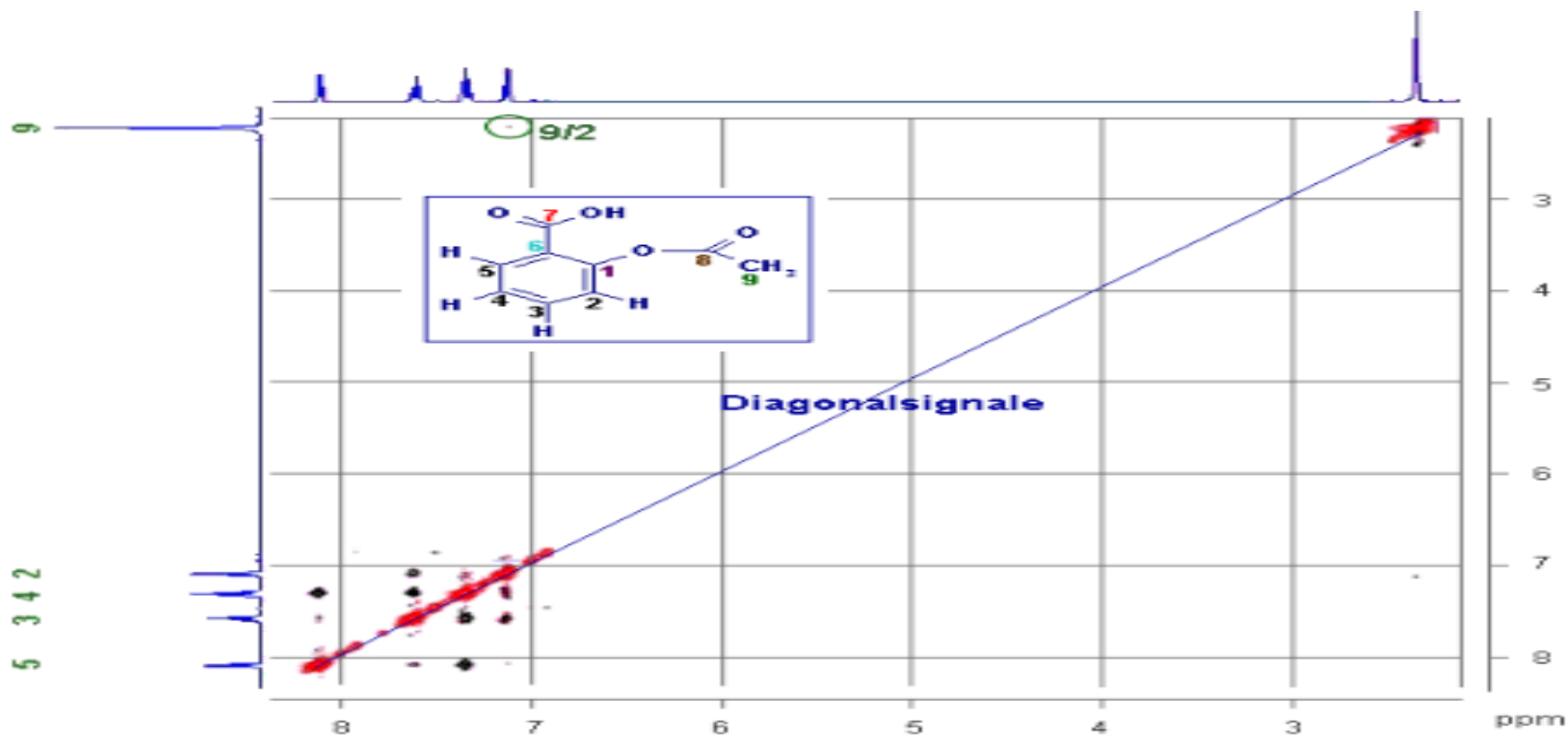
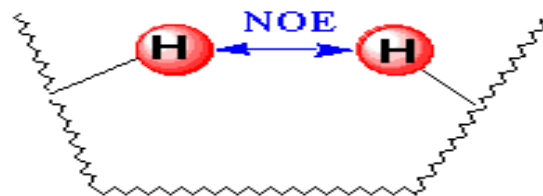


# HMBC

(Heteronuclear Multiple Bond Correlation)



# NOESY (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy) vs ROESY (Rotational nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)



# Spektroskopik üsulların kombinə edilməsi

- **Kütlə spektroskopiyası.**

İlkin olaraq  $M$ ,  $M+1$  və  $M+2$  göstəricilərinin ayırd edilməsi tələb olunur.  $M$  göstəricisi 100%-ə normallaşdırılır.

- *Birinci addım* – karbon atomlarının sayının müəyyən edilməsi.
- *İkinci addım* – spektrdə  $M+2$  iştirakçıların varlığı yoxlanılır.
- *Üçüncü addım* – molekul quruluşunun tapılması.

- **İQ-spektroskopiya**

- HDİ hesablanır. Funksional qruplar müəyyənləşdirilir.

- *Dördüncü addım* – Funksional qrupların təyini.

- **NMR-spektroskopiya**

- *Beşinci addım* –  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopiya ilə araşdırma.
- *Altıncı addım* – NMR nəticələrinin birləşdirilməsi ilə kimyəvi quruluşun təyini.

## *Birinci addım* – karbon atomlarının sayının müəyyən edilməsi

Karbon atomlarının sayını müəyyən etmək üçün M+1 kəmiyyətinin M-ə nəzərən nisbi intensivliyinin ( $I_{M+1}/I_M$ ) 1,1%-ə bölmə əməliyyatı aparılır və hesablama aşağıdakı düsturla yerinə yetirilir:

$$n_C \approx \frac{(I_{M+1}/I_M)\%}{1.1}$$

Aldığımız rəqəmin 0,5%-dən böyük tapılması molekulda bir və ya daha artıq karbon atomunun olduğunu göstərir.

*Misal.* Kütlə spektri:  $m/z = 106$  (M, 100%),  $m/z = 107$  (8,91%) və  $m/z = 108$  (0,05%).

*Cavab:* Burada molekulyar ion M+1 = 107 olacaqdır. M+1(8,91%) : 1,1% = 8,1. Təqribən molekulda 8 karbon atomunun olduğunu demək olar. Lakin daha dəqiq olmaq üçün molekulda 8 və ya 9 karbon atomunun olması qənaətinə gəlinir və daha sonrakı hesablamalarda dəqiqləşmə aparılır.



## *İkinci addım* – spektrdə M+2 iştirakçılarının varlığı yoxlanılır

M+2 ilə müqayisədə M kükürd, xlor və bromun təbii yayılmasının tapılmasından sonra M / (M+2) nisbəti müəyyənləşdirilir. Əgər bu nisbət 3%-dən azdırsa demək molekulda kükürd, xlor və brom yoxdur.

Kükürd, xlor və brom spektrdə məxsusi intensivliyə malik olduqlarından onlardan hər hansı birinin molekulda varlığı təyin edilə bilər. Kükürd üçün  $M : (M+2) = 100 : 4,4$  təşkil edəcəkdir. Yəni molekulunda kükürd saxlayan maddə üçün M+2 intensivlik nisbəti 4,4% olmalıdır. Bu qaydanı xlor və bromla tətbiq edərək müvafiq olaraq 31,9% və 97,2% intensivlik əmsalları müəyyən edilə bilər.

*Misal.* Kütlə spektri:  $m/z = 78$  (M, 100%),  $m/z = 79$  (3,42%) və  $m/z = 80$  (32,6%).

*İzahı:* M+2 burada molekulyar iondan 2 ədəd fərqiə əsasən  $m/z = 80$  olan pik sayılır. M+2 üçün nisbət 32,6% təşkil edir ki, bu rəqəm 31,9%-a çox yaxındır. Alınan nəticəyə əsasən molekulda xlorun olması qənaətinə gəlinir.

**Azot qaydası.** Bu qaydaya əsasən  $M$  üçün  $m/z$  göstəricisinin ədədi qiyməti cüt rəqəmdirsə maddənin molekul quruluşunda azot varsa cüt saydadır. Həmçinin  $m/z$  nisbət tək rəqəmdirsə molekul tək sayda azot atomu saxlayır.

**Hidrogen qaydası.** Bu qaydaya görə karbon atomlarının sayına əsasən molekulda hidrogen atomlarının sayı müəyyən edilir. Molekul yalnız hidrogen, karbon, oksigen, azot, flüor, xlor, brom və yod atomlarından ibarətdirsə monovalent hidrogen atomlarının maksimal sayını  $H_{\max} = 2C + N + 2$  düsturunu ilə tapmaq olar. Bu qayda tədqiq edilən molekul üçün mümkün olmayan quruluşların inkar edilməsi zamanı xüsusilə əhəmiyyətlidir.

1. Əvvəlcə karbon atomlarının sayı tapılır; 2. Kükürd, xlor və bromun varlığı müəyyən edilir; 3.  $M$  izotopundan karbon atomlarının və müəyyən edilmiş digər elementin kütləsi çıxılır; 4. Alınan qalıq kütlə azot, oksigen və hidrogenin mümkün sayına görə hesablanır. Bu zaman azot və hidrogen qaydaları tətbiq olunur; 5. Hidrogen qaydası əsasında təklif edilən kimyəvi quruluşda hidrogen atomlarının maksimal miqdarını müəyyən etmək üçün molekulun mümkün olmayan kimyəvi quruluşları araşdırılır.

## *Dördüncü addım* – Funksional qrupların təyini

- İQ-spektroskopiya ilə tədqiqatlar növbəti şəkildə aparılır.
  - 1. HDİ hesablanır;
  - 2. Molekulda hansı funksional qrupların ola bilməsi araşdırılır;
  - 3. Şerti olaraq beş zonaya bölünmüş spektr diqqətlə öyrənilir.
- Nəzərə almaq lazımdır ki, bir funksional qrupa məxsus spektrin müxtəlif zonalarında bir neçə signal çıxma bilər.

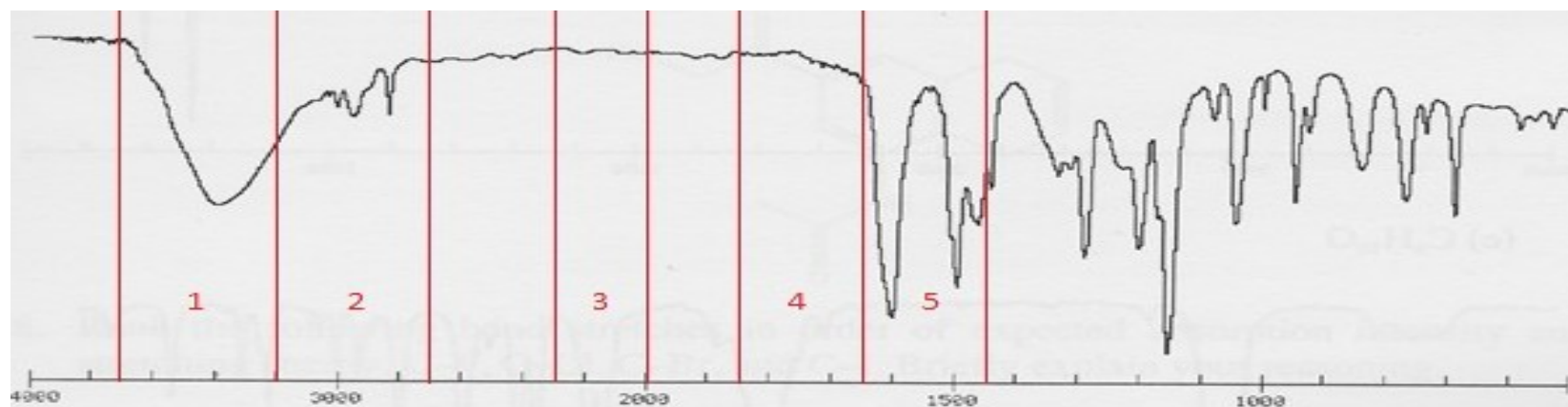
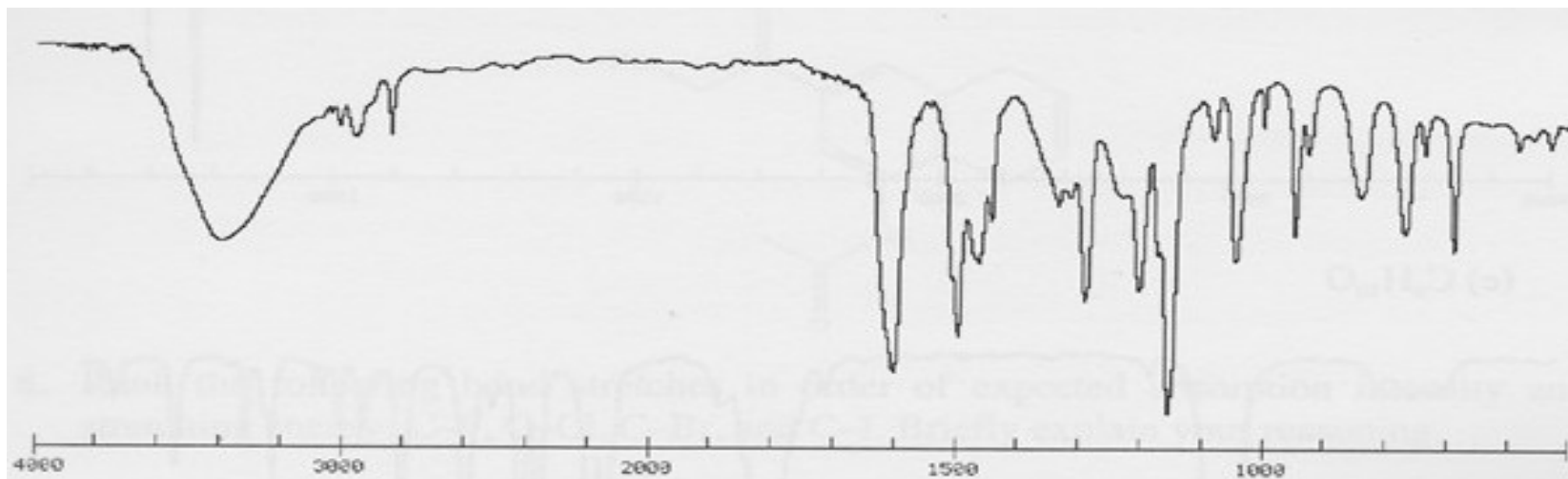
# HDI

- HDI – Hidrogen Defisiti İndeksi (Hydrogen Deficiency Index):

$$HDI = \frac{2C + 2 + N - H - X}{2}$$

- Burada, C – karbon, N – azot, H – hidrogen və X – halogen atomlarının sayını göstərir.
- HDI molekulda həlqələrin və ikiqat rabitələrin sayını müəyyən etmək üçün istifadə edilir.

Molekul quruluşu  $C_7H_8O_2$  olan nümunənin İQ-spektr əsasında tədqiqi. İlkin olaraq HDİ hesablanır:  $HDİ = 7 - (8/2) + 1 = 4$ . Molekulda dörd ikiqat rabitə, dörd həlqə və ya benzol həlqəsinin olması mümkündür.



*Beşinci addım* –  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopiya ilə araşdırma

- *siqnalların sayı*
- *piklərin spektrdəki yeri*
- *piklərin nisbi intensivliyi*
- *siqnalların parçalanması (multipletliyi)*

# *Altıncı addım* – NMR nəticələrinin birləşdirilməsi ilə kimyəvi quruluşun təyini

- Nümunənin molekulyar quruluşu:  $C_6H_{12}O$ ;  $^1H$  NMR: 2.58 m.h. (septet; integral = 1), 2.45 m.h. (kvartet; integral = 2), 1.07 m.h. (dublet; integral = 6), 1.01 m.h. (triplet; integral = 3).

Kimyəvi sürüşmə, m.h.	Multiplət parçalanma	İntegral	H	Nəticə
2.58	septet	1		
2.45	kvartet	2		
1.07	dublet	6		
1.01	triplet	3		

# *Altıncı addım* – NMR nəticələrinin birləşdirilməsi ilə kimyəvi quruluşun təyin

- Hidrogenlərinin sayı inteqral vasitəsilə hesablanır. İnteqralların ümumi sayları toplanaraq cəm tapılır:  $1 + 2 + 6 + 3 = 12$ .  
Aldığımız 12 rəqəmi ilə hidrogenlərin molekul quruluşundakı sayı müqayisə edirik və hər inteqral vahidinə bir hidrogenin düşdüyünü (12:12) tapırıq

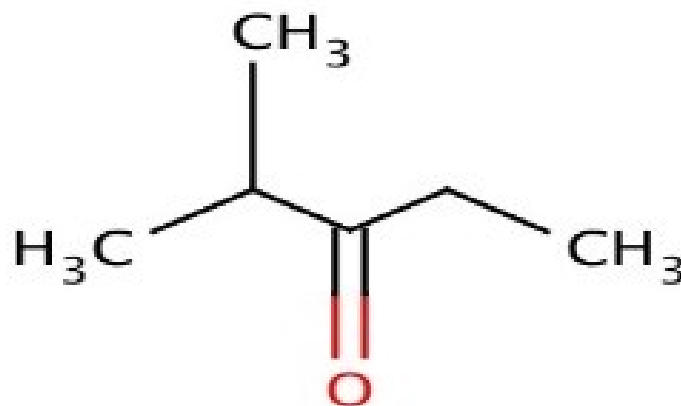
Kimyəvi sürüşmə, m.h.	Multiplet parçalanma	İnteqral	H	Nəticə
2.58	septet	1	1	
2.45	kvartet	2	2	
1.07	dublet	6	6	
1.01	triplet	3	3	



*Altıncı addım* – NMR nəticələrinin birləşdirilməsi ilə kimyəvi quruluşun təyin

Kimyəvi sürüşmə, m.h.	Multiplet parçalanma	İnteqral	H	Nəticə
2.58	septet	1	1	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -də CH
2.45	kvartet	2	2	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -də CH <sub>2</sub>
1.07	dublet	6	6	CH <sub>3</sub> CH-da 2X CH <sub>3</sub>
1.01	triplet	3	3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -də CH <sub>3</sub>

*Altıncı addım* – NMR nəticələrinin birləşdirilməsi ilə kimyəvi quruluşun təyin



2-Metil-3-pentanon