

Ön söz

Bizim «NMR spektroskopiyasında müasir metodlar» adlı dərslər vəsaitimizin nəşrindən ötən 7 il ərzində bu sahədə əhəmiyyətli dəyişiklər baş vermiş, yeni eksperimental metodlar işlənib hazırlanmış və spektrometrlərin təkmilləşdirilməsi istiqamətində də yeniliklər əldə olunmuşdur. Fikrimizcə dəyişiklər nəzərə alınaraq bu dərslərin müasir səviyyədə oxuculara təqdim olunması aktualdır və müsbət qarşılanacaqdır.

Fərdi maddələrdən tutmuş mürəkkəb qarışıqların tərkibinin, məhlullarda baş verən müxtəlif dinamik proseslərin, molekul daxili-molekullararası qarşılıqlı təsirlərin, reaksiyaya mexanizmlərinin və onların kinetikasının öyrənilməsində, eləcə də digər tədqiqatlarda NMR-in rolu əvəzolunmazdır.

XX əsrin 80-ci illərinin əvvəllərindən başlayaraq bu günə qədər NMR spektroskopiyası sahəsində böyük dəyişikliklər baş vermişdir. 50-ci illərdən 60-cı illərin ortalarına qədər istehsal olunan spektrometrlərin tədqiqat imkanları çox məhdud idi. Belə başa düşülürdü ki, NMR metodu yalnız maddələrin quruluşlarını müəyyən etmək üçün istifadə oluna bilər. Buna səbəb, bu spektrometrlərin aşağı tezliklərdə və sahələrdə (maksimal $B_0=2.3T$; $B_1=100MHs$) işləməsi idi. Daha güclü sahələrin yaradılması üçün yeni prinsiplərdən istifadə olundu. Bəzi metallar və onların ərintilərindən hazırlanmış sargıların maye heliumda (4.2K yaxud $-268.8^{\circ}C$) unikal xassələrindən istifadə olunması daha yüksək sahə yaradan ifratkeçirici maqnitlərin hazırlanmasına imkan verdi. Hazırda 21.14T (900MHs) sahə yaradan maqnitlər hazırlanmış və sahənin artırılması istiqamətində tədqiqatlar davam etdirilir.

Güclü elektromaqnit, yaxud daimi maqnitlə işləyən spektrometrlərdən yeni impulsu NMR-Furye spektrometrlərinə keçidlə əlaqədar müasir cihazların tədqiqat imkanları genişlənmişdir. Bu spektrometrlərin kommersiya qiymətlərinin çox baha olmasına baxmayaraq, müasir

problemlərin həllində onlardan istifadə olunması günün aktual məsələsi hesab olunur.

NMR-in kəşfi tarixindən bu günə qədər bu sahədə 9 alimin beynəlxalq Nobel mükafatına (1944-cü il fizika üzrə İ.Rabi, 1952-ci il fizika üzrə F.Blox və E.Persel, 1991-ci il NMR metodu ilə fundamental tədqiqatlara görə kimya üzrə R.Ernst, 2002-ci il bioloji makromolekulların 3D quruluşunun təyininə görə kimya üzrə K.Vütriç, fizika üzrə isə A.Abrikasov, V.Ginzburq, 2003-cü il maqnit rezonansının maqnit tomoqraflarında tətbiqinə görə tibb üzrə P.Lauterbur və S.R.Mansfield) layiq görülməsi metodun nə qədər vacib və əhəmiyyətli olmasını bir daha sübut edir.

Müasir təhsilli kimyaçı NMR haqqında mükəmməl biliklərə malik olmalıdır. Ona görə də dünyanın bütün aparıcı ali təhsil müəssisələrinin tədris proqramlarına NMR spektroskopiyasına aid mühazirə kursları daxil edilir. Metodun mənimsənilməsində əsas rol isə bu sahədə yazılan dərslər vəsaitlərinin üzərinə düşür. NMR sahəsində tərəqqi o qədər sürətli və çoxşaxəlidir ki, bu sahədə yazılan heç bir kitab mövcud nailiyyətləri özündə tam əks etdirə bilmir. Bu gün NMR-in praktik tətbiq sahələrinin sayı xeyli artmışdır.

Məlum olduğu kimi, başqa sahələrlə müqaisədə NMR-in rolu üzvi kimyada daha böyükdür. Üzvi maddələrin quruluşlarının, stereokimyasının, daxili dinamikasının (tormozlanmış daxili fırlanma, konfigurasiyanın inversiyası, tsiklin inversiyası, valent tautomeriyası və s), reaksiyaların mexanizmlərinin və kinetikasının öyrənilməsində bir-, iki- və üçölçülü NMR eksperimentlərinin rolu əvəzənilməzdir.

Neft və neft məhsullarının tərkibinin öyrənilməsində də NMR metodunun rolu çox əhəmiyyətlidir. Belə ki, neft və neft məhsullarının struktur qrup tərkibinin (aromatiklik faktoru; aromatik həlqədə əvəz olunma dərəcəsi; aromatik nüvələrin sayı; molekulda ümumi həlqələrin sayı; üç, dörd əvəz olunmuş aromatik, bir-iki-üç-dörd əvəz olunmuş alkil karbon atomlarının miqdarı), mühərrik yanacağıının oktan ədədinin

(NMR metodu ən dəqiq və ekspress metod hesab olunur); neft və neft məhsullarında olefin karbohidro- genlərinin miqdarının; asfaltenlərin orta molekul kütləsinin; termodiffuziya metodu ilə ayrılan yağlarda naften tskillərinin (K_n), şaxələnmə indeksinin (I_s), donma temperaturunun; baza yağlarının struktur parametrlərinin, donma temperaturunun; hidrogenləşdirici katalitik sistemlərdə katalizatorun aktivliyinin (A), krekinq prosesinin effektivlik dərəcəsinin (C); molekulda olan funksional qrupların miqdarının; kükürtlü birləşmələrin; qumin maddəsinin quruluşunun, eləcə də onun fizioloji aktivliyinin və s öyrənilməsində NMR metodundan geniş istifadə olunur.

Zülali maddələrin quruluşlarının, onların suda məhlullarının dinamikasının və başqa bioloji makromolekulların (polimerlərin) öyrənilməsində də NMR spektroskopiyasının müxtəlif metodikalarından geniş istifadə edilir.

Farmakologiyada, kosmetologiyada, ərzaq məhsullarının nəmişliyinin-yağlılığının təyində, ekologiyada, eləcə də müxtəlif məhlul sistemlərində spin-qəfəs (T_1), spin-spin (T_2) və digər fiziki proseslərin öyrənilməsində NMR relaksometrlərinin rolu əvəzənməzdir.

Maqnit Rezonans Tomoqrafları (MRT) tibb elmində ən effektiv diaqnostika metodlarından biri hesab olunur. Analizin təhlükəsizliyi, alınan təsvirlərin aydınlığı, həm də yüksək ayırdetmə qabiliyyətinin olması ginekologiyada, mamaçılıqda, onkologiyada və tibbin başqa sahələrində metodun rolunu daha da artırır.

Son 10 ildə isə NMR-də daha böyük nailiyyətlər əldə edilmiş, yeni eksperimental metodikalar və prinsiplər işlənilib hazırlanmışdır. Bu eksperimentlərin sayı 200-dən artıqdır və onların qavranılması ilk baxışdan çətinlik yaradır. Ancaq NMR eksperimentlərinin ümumi prinsiplərilə tanış olduqdan sonra bu metodikaları anlamaq asanlaşır.

Müasir impulsu NMR spektrometrləri furiye çevrilməsi rejimində işləyir. Vəsaitdə bu rejimdə işləyən spektrometrlərin əsas prinsipləri və onların üstün cəhətləri müqaisəli şəkildə göstərilmişdir.

Qeyd olunduğu kimi bütün kimyəvi, bioloji tədqiqatların kulminasiya nöqtəsində NMR eksperimentlərinə ehtiyac duyulur. Vəsaitdə təsvir olunan eksperimentlərdən istifadə etməklə daha geniş və dəqiq nəticələr əldə etmək mümkündür.

Kitabın yazılmasında başlıca məqsəd, NMR spektroskopiyasının son nailiyyətləri, praktikada daha çox tətbiq olunan eksperimental metodikalar, müasir spektrometrlərin iş prinsipi və onların tətbiq sahələrilə ali məktəblərin bakalavr, magistr pillələrinin tələbələrini, gənc tədqiqatçıları, eləcə də bu sahə ilə maraqlananları tanış etməkdir.

Müəlliflər

GİRİŞ

Maddələrin quruluşlarının öyrənilməsində tətbiq olunan spektroskopiya üsulları içərisində nüvə maqnit rezonansı (NMR) ən yeni metod hesab olunur.

1945-ci ildə bir-birindən xəbərsiz iki qrup fiziklər Harvard universitetində Persell, Torri, Paund; Stanford universitetində isə Blox, Hansen və Pakkard ilk dəfə olaraq nüvə maqnit rezonansı hadisəsini müşahidə etmiş, 1952-ci ildə bu kəşflərinə görə F.Blox və E.Persell beynəlxalq Nobel mükafatına layiq görülmüşdür. Qeyd olunduğu kimi NMR sahəsində 9 alimə Nobel mükafatı verilmişdir: 1944-cü il İsador İ. Rabi, 1991-ci il Riçard Ernst, 2002-ci il Kurt Vütriç, Aleksey Abrikosov və Vitali Ginzburq, 2003-cü il Paul Lauterbur və Sir Peter Mansfield.

NMR siqnalları ilk dəfə suyun və parafinin protonlarında müşahidə edilmiş, 1951-ci ildə isə Arnold, Darmatti və Pakkard etil spirtinin NMR spektrini ala bilmişdir. 1953-cü ildə ilk NMR spektrometrləri istehsal olunaraq satışa buraxılmışdır. Karbon-13 (^{13}C) nüvəsinin NMR müşahidəsi 1957-ci ildə aparılmışdır.

Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyasının fiziki əsasını atom nüvələrinin maqnit xassələri təşkil edir. Hər bir nüvə qiyməti 0, 1/2, 1, 3/2, 5/2 və s olan spin kvant ədədi (J) ilə xarakterizə olunur.

Atom nömrəsinin və atom kütləsinin qiyməti cüt olan nüvələrin spin kvant ədədi sıfıra bərabərdir (6^{12}C , 8^{16}O). Yəni bu tip nüvələrin maqnit momentləri yoxdur. Spini sıfır olan nüvələr maqnit sahəsində bir energetik səviyyəyə ($2J+1=2\cdot 0+1=1$) malik olurlar. Belə nüvələrin NMR tədqiqatı aparılmır.

Atom nömrəsinin və atom kütləsinin qiymətləri tək, eləcə də atom nömrəsinin cüt, atom kütləsinin qiyməti tək olan nüvələrin spini kəsr ədədlərdir. Məsələn 1^1H , 6^{13}C , 15^{31}P , 9^{19}F

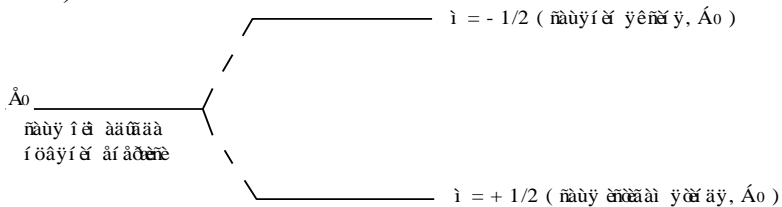
nüvələri üçün $J=1/2$; ${}^5_{11}\text{B}$, ${}^{35}_{17}\text{Cl}$, ${}^{81}_{35}\text{Br}$ nüvələri üçün $J=3/2$; ${}^8_{17}\text{O}$, ${}^{127}_{53}\text{I}$ nüvələri üçün isə $J=5/2$ və s.-dir.

Atom nömrəsinin tək, atom kütləsinin qiyməti cüt olan nüvələrin spini tam ədədlərdir (${}^{14}_7\text{N}$, ${}^1_1\text{H}$, ${}^{10}_5\text{B}$).

Spin kvant ədədinin qiyməti vahid və ondan böyük olan nüvələr maqnit momentindən başqa, elektrik kvadrupol momentinə də malik olurlar. Ona görə də bu tip nüvələrin təyinatına nüvə kvadrupol rezonansı (NKR) deyilir.

Nüvələr və onların spinləri barədə daha ətraflı məlumat əlavə 1-də verilmişdir.

Spini $1/2$ olan nüvələr xarici maqnit sahəsində iki energetik halda olur ($2 \cdot 1/2 + 1 = 2$). Yəni nüvələr maqnit sahəsində sahə istiqamətində (maqnit kvant ədədi $+1/2$) və onun əksinə (maqnit kvant ədədi $-1/2$) yönəlmiş olurlar (şəkil 1).



Şəkil 1. Spini $1/2$ olan nüvələrin maqnit sahəsində energetik səviyyələrinin parçalanması

Energetik səviyyələr arasında məsafə, nüvə maqnit momentinin qiymətindən və maqnit sahəsinin gərginliyindən asılıdır. Səviyyələr arasındakı enerji fərqi

$$\Delta E = \mu B_0 - (-\mu B_0) = 2 \mu B_0$$

μ -nüvənin maqnit momenti, B_0 -sahənin maqnit induksiyasıdır. BS-də maqnit induksiya vahidi tesla (T) qəbul olunmuşdur.

Bor tənliyinə görə $\Delta E = h\nu_0$, buradan $h\nu_0 = 2 \mu B_0 = \gamma h B_0 / 2\pi$ (γ - hiromaqnit nisbətidir).

$\nu_0 = \omega_0 / 2\pi$ olduğundan, $h\omega_0 / 2\pi = \gamma h B_0 / 2\pi$, buradan

$$\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0 \quad (1)$$

Sonuncu ifadə (1) nüvə maqnit rezonansının əsas tənliyidir.

Tənlikdən görüldüyü kimi, NMR hadisəsini müşahidə etmək üçün nümunə güclü, bircins maqnit sahəsində yerləşdirilir və ona (1) ifadəsini ödəyən tezliyə malik radiodalğalarla təsir edilir. Bu şərt daxilində nüvənin bir energetik səviyyədən digərinə keçidi baş verir. Yuxarı və aşağı səviyyələrə keçidlərin ehtimalı eyni, nüvələrin bu səviyyələrdə paylanması isə müxtəlifdir. Belə ki, minimum enerji prinsipinə görə aşağı energetik səviyyədə nüvələrin paylanması üstünlük təşkil edir. Adi halda bu fərq, bütün maqnit nüvələrinin 10^{-5} -i qədərdir. Belə kiçik fərq radiotezlikli şüanın udulması zamanı NMR hadisəsini müşahidə etməyə imkan verir.

Ədəbiyyat

- 1) Becker E.D., High Resolution NMR. Academic Press, New York, 1969
- 2) Gmsli Dj., Finey Dj., Satklif L. Spektroskopiyə ƏMR visokoqo razreşeniə. M. Mir. t.1, 1968, t.2, 1969
- 3) Kerrinqton A., Mak-Leçlan G. Maqnitniy rezonans i eqo primeneniye v ximii. Per. s. anql. –Mir. 1970

I BAŞLIQ

KÖHNƏ VƏ YENİ NƏSİL NMR SPEKTROMETRLƏRİ

1.1. NMR spektrometrləri üçün maqnitlər

50-ci illərdə istehsal olunan ilk NMR spektrometrləri ^1H spektrlərini almaq üçün 40 MHz radiotezlikli generatorla və 1.0T sahə yaradan elektromaqnitlə təchiz olunurdu. Daha sonralar işçi tezliyi 60 MHz ($B_0=1.4\text{T}$), 60-cı illərin ortalarında isə 100 MHz ($B_0=2.3\text{T}$) olan spektrometrlər istehsalata buraxıldı. Bununla da ənənəvi elektromaqnitlərin son həddi müəyyən olundu. Belə ki, adi ferromaqnit materiallarla bundan artıq sahənin alınması mümkün olunmadı. Ona görə də daha qüvvətli sahələrin alınması üçün yeni prinsiplərin işlənilib hazırlanmasına ehtiyac yarandı. Aparılan tədqiqatlar ifratkeçirici sargıya malik maqnitlərin hazırlanmasına gətirib çıxardı. Bu maqnitlərin hazırlanmasında niobium, sirkonium kimi metalların və onların ərintilərinin ifratkeçirici xassələrindən istifadə olundu. Belə ki, bu materiallardan hazırlanmış maqnitlər maye heliumda (4.2K yaxud -268.8°C) öz elektrik müqavimətlərini itirirlər. Bu unikal xassə yüksək sahəyə malik ifratkeçirici maqnitlərin hazırlanmasına imkan verdi. Digər maye qazların fiziki göstəriciləri əlavə 2-də verilmişdir

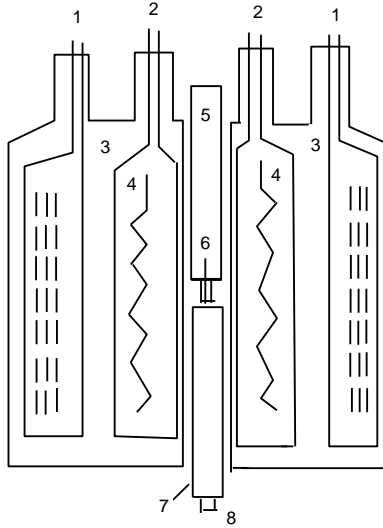
Hazırda Almaniyanın «BRUKER»firması tərəfindən radiotezliyi 900MHz ($B_0=21.14\text{T}$) olan spektrometrlər istehsalata buraxılmış, sahənin artırılması istiqamətində tədqiqatlar davam etdirilir. Bu tip spektrometrlərin hazırlanmasında başlıca problem, maqnitin yerləşdiyi Dür qabının yüksək izolyasiyasının təchiz olunmasıdır. Artıq bu problem aradan qaldırılmış, maye helium sərfi kifayət qədər aşağı salınmışdır. Yeni NMR spektrometrlərinin kommersiya qiymətləri baha olmasına baxmayaraq, onlar böyük tədqiqatlar aparma imkanlarına malikdirlər. Son zamanlar

istehsal olunan spektrometrlərdə istifadə olunan maqnitlərdə sahə yüksək bircinsli olub, ultra ekranlaşdırılmışdır (şəkil 2, əlavə 3).



Şəkil 2. «BRUKER»firmasının istehsalı olan ifratkeçirici maqnitlər

Şəkil 3-də ifratkeçirici maqnitin sxematik olaraq quruluşu verilmişdir.



1. Maye azot üçün port
2. Maye helium üçün port
3. Yüksək izolyasiya və yüksək vakuum
4. Maqnitin əsas sarğısı + maye helium
5. Nümunə üçün lift və fırladıcı sistem
6. NMR ampulası
7. Şim sistemi
8. Zond (probe) başlıq

Şəkil 3. İfratkeçirici maqnitin quruluş sxemi

İfratkeçirici maqnitlərdə sahənin bircinsliyini nizamlamaq üçün bir neçə mərhələ mövcuddur. Maye heliumun içərisində yerləşdirilən ifratkeçirici sarğı soyuq şim adlanır və yalnız bir dəfə, maqnitin quraşdırılması zamanı, otaq temperaturunda quraşdırılmış şimlər isə hər nümunə üçün nizamlanır.

Şimləmə termini mühəndislik elmindən buraya daxil olunmuşdur və kiçik metallik plastinkalarla hansısa mexaniki hissələrin dəqiqliklə bir-birinə yaxınlaşdırılması deməkdir. NMR-də isə şimləmə kiçik sahə yaradan maqnitlərlə qüvvətli sahə yaradan maqnitin bircinsliyinin nizamlanması mənasında başa düşülür.

Yüksək bircinsliyin yaradılması üçün çoxlu şim qradientləri mövcuddur (məs. Z , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 , Z^6 , X , Y , XY , X^2 , Y^2 , X^3 , Y^3 və s).

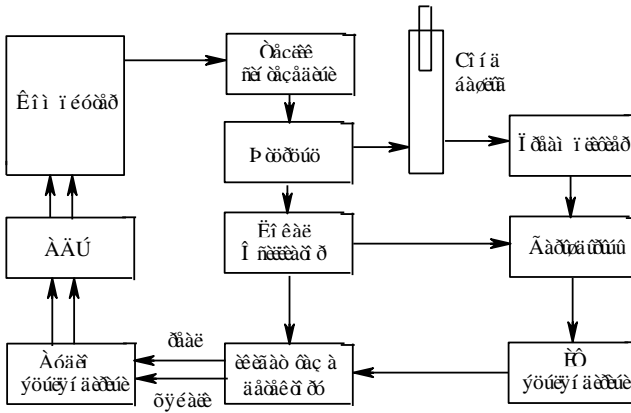
Müasir NMR spektrometrlərində sahənin bircinsliyini nizamlamaq üçün deuteriumun (^2H) signalından istifadə olunur. Bu prosesə deuteriumla stabilləşmə, yaxud **lok** (lock) deyilir. «Lock»ingilis dilində qıfıl, bağlanma deməkdir. Belə başa düşülür ki, stabilləşmə sistemi maqnit sahəsini «bağlayır» və onu dəyişməyə qoymur. Başqa sözlə, deuterium loku ona görə istifadə olunur ki, uzun müddət ərzində maqnit sahəsi sabit qalsın, sahə-tezlik nisbətinin qiyməti dəyişməsin. İstifadə olunan bu metodun izahı çox asandır. Belə ki, deuterium nüvəsindən müşahidə signalı kimi istifadə olunaraq onun tezliyi etalon ilə müqaisə edilir. Etalonla üst-üstə düşənə qədər signalın tezliyinin müqaisəsi aparılır.

Deuteriumlu həlledicilərdən istifadənin üstünlüklərindən biri də ondan ibarətdir ki, proton spektrinin çəkilməsi zamanı özünün signalı görünür, əvəzində tədqiq olunan nümunənin signalı daha intensiv müşahidə olunur. Bundan başqa, iki- və üçölçülü NMR eksperimentlərinin aparılması zamanı sahənin yüksək bircins olmasına, qiymətinin sabit qalmasına tələbat vardır. Bütün bu problemlər deuteriumun köməyi ilə aradan qaldırılır.

1.2. İmpulslu NMR-Furje spektrometrləri

Zəif həssaslığa malik nüvələrin (məs. ^{13}C , ^{15}N) təyin olunması üçün spektrometrlərin həssaslığının artırılmasına xüsusi ehtiyac vardır. Furye-çevrilməli NMR spektroskopiyasının inkişafı bu çatışmamazlıqları aradan qaldırmağa imkan verdi.

Şəkil 4-də müasir impulslu NMR-Furye sapektrometrlərinin ümumi və sadə iş prinsipi verilmişdir.

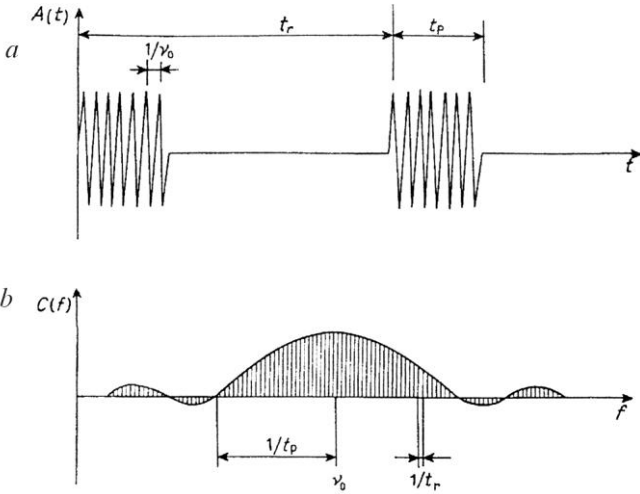


Şəkil 4. İmpulslu NMR-Furye spektrometrinin sadə iş prinsipi

Ernst və Anderson göstərdilər ki, radiotezlikli impulsar yüksək ayırdetmə qabiliyyətli spektrlərin alınmasında istifadə oluna bilər.

Əgər spin sistemə qısa vaxt intervalları müddətində çoxlu sayda güclü radiotezlikli impulsarla təsir edilərsə, elə bir şərait yaranır ki, Δv tezlik diapazonunda v_i larmor tezlikli nüvələr eyni vaxtda həyacanlanırlar. Bu ona görə baş verir ki, t_p müddətli v_0 tezlikli impulsar ardıcılığı, $\pm 1/t_p$ tezlik diapazonunda $1/t_r$ - tezlik intervallarına ayrılmaqla yan

zolaqlar əmələ gətirir. (t_r -impulsların təkrarlanma dövrüdür). Bu proses şəkil 5-də aydın göstərilmişdir.

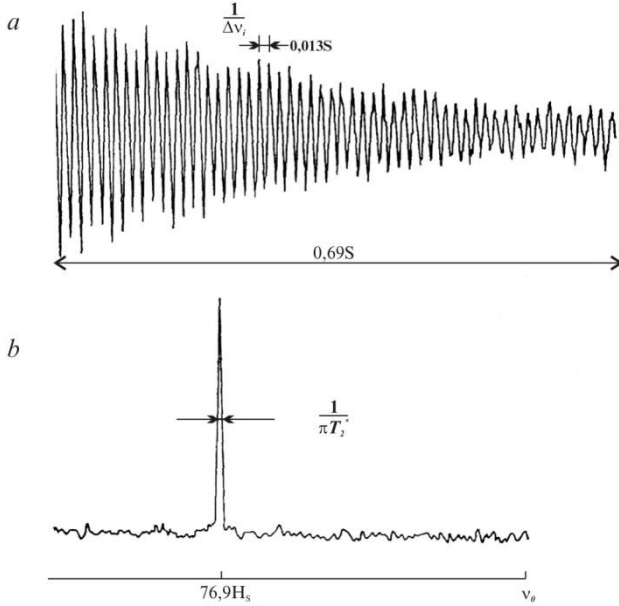


Şəkil 5. a) yuxarıda təkrarlanma periodu t_r , müddəti t_p və tezliyi ν_0 olan radiotezlikli impulslar ardıcılığı; b) aşağıda isə müvafiq tezlik komponentləri göstərilmişdir

Spin sistemə bir neçə mikrosaniyəli və qısa müddətli impulslarla təsir olunur. NMR hadisəsi üçün kiçik qiymətə malik t_p , böyük qiymətə malik t_r impuls həyacanlanması tətbiq edilir. t_p -nin qiyməti artdıqca $\Delta \nu$ -nün qiyməti sıfıra qədər azalır və yan zolaqlar yox olur.

Həyacanlanmanın göstərilən yeni texnikasının stasionar haldan üstünlüyü nədir? Tutaq ki, 500 Hs enində spektrdə yarımeni 0.5 Hs olan 10 xətt müşahidə olunur. Bu spektrin yazılması üçün adətən 250 yaxud 500 saniyə tələb olunur. Bu vaxtın yalnız 2%-i bizə lazım olan informasiyanın, qalan vaxt isə hədəərə, küyün yazılmasına sərf olunur. Stasionar spektrometrlərdə olan bu problem, impulsu texnologiyanın köməyi ilə aradan qaldırılır.

Bir xətdən ibarət spektr üçün induksiyanın sərbəst düşməsi şəkil 6-da verilmişdir.



Şəkil 6. Bir NMR xəttinə uyğun qəbuledicinin signalı. a) induksiyanın sərbəst düşməsinin vaxtla təsviri; b) lorens əyrisi formasında tezliklə təsviri

Göründüyü kimi impulslu NMR spektrometrində bir xətdən ibarət signalın yazılması üçün 1 saniyədən də az vaxt tələb olunur.

Şəkil 6-da göstərilən hər iki hal eyni nəticəni xarakterizə edir. Bu təsvirlərdən biri vaxtla, digəri isə tezliklədir. Birinci halda spektr vaxtın funksiyasıdır $f(t)$, ikinci halda isə tezliyin funksiyasıdır $F(\nu)$. Bir haldan digərinə keçid yaxşı məlum olan riyazi proseduranın (Furye çevrilməsi) köməyilə həyata keçirilir.

Riyaziyyatda hər iki hal bir-birindən aşağıdakı kimi asılıdır: vaxt oblastı üçün

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\nu) \exp(-i 2\pi \nu t) d\nu \quad (2)$$

tezlik oblastı üçün

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(i 2\pi \nu t) dt \quad (3)$$

Nöqtələr üzrə $f(t) \rightarrow F(\nu)$ çevrilməsi aşağıdakı nisbətə köməylə həyata keçirilir:

$$F_j = \frac{1}{N} \sum_{K=0}^{N-1} T_k \exp(-2\pi i j k / N) \quad (4)$$

Burada F_j -tezlik oblastında j -cu nöqtə, T_k -vaxt oblastında k -cı nöqtə, N -umumi nöqtələrin sayıdır. Göstərilən (4) ifadəsinin hesablanması muasir kompyüterlərin köməylə həyata keçirilir.

Beləliklə, impulsu NMR-Furye spektrometrlərində bütün nəticələrin yazılması üçün bir neçə saniyə, bəzən ondan da az vaxt; bir neçə yüz impulsun verilməsi üçün isə dəqiqələr tələb olunur. Elə bu səbəbdən az həssas nüvələrin (${}^{13}\text{C}$, ${}^{15}\text{N}$ və s) təyin edilməsi üçün Furye spektrometrləri vacib metod hesab edilə bilər. Bundan əlavə, Furye spektrometrlərinin daha geniş imkanları da işlənib hazırlanmışdır.

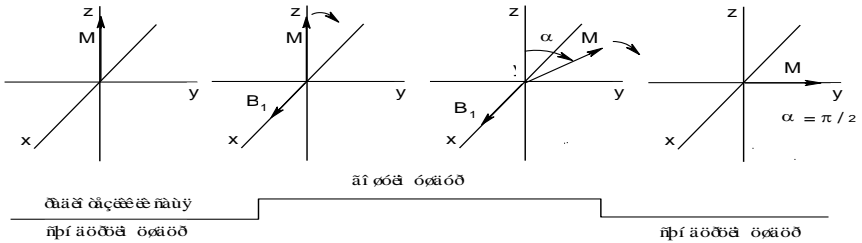
1.3. NMR-Furye spektrometrləri impulsu

Məlum olduğu kimi daimi sahə B_0 , radiotezlikli sahə isə B_1 ilə işarə edilir. İdeal halda B_1 sahəsi nümunənin bütün həcmində bircinsli olmalı və onun sərhədlərində ani olaraq

sıfıra enməlidir. Təcrübədə bu halı müşahidə etmək mümkün olmur. NMR hadisəsi o zaman baş verir ki, B_1 -in tezliyi tədqiq olunan nüvənin tezliylə, başqa sözlə larmor tezliylə üst-üstə düşsün.

İmpuls NMR-Furje spektrometrlərinin stasionar spektrometrlərdən fərqi yuxarıda araşdırıldı. İndi isə nümunənin üzərinə impulsun qısa müddətdə verilməsi və onun təsiri kəsildikdən sonra nə kimi proseslərin baş verdiyinə baxaq.

Fırlanan koordinat sistemində nümunənin maqnitlənmə vektoru və sahənin B_1 vektoru stabildir: birinci Z oxu, ikinci isə X yaxud Y oxu üzrə birinciyə doğru düzbucaq altında yönəlmiş olur (şəkil 7).



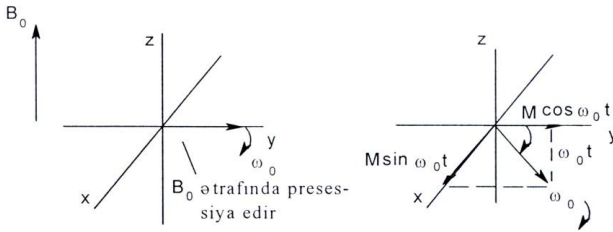
Şəkil 7. Müəyyən vaxt intervalında impulsun qoşulması və söndürülməsinin sxemi

B_1 sahəsini hər hansı bir qısa intervallarla qoşmaqla maqnitlənmə vektorunu istənilən bucaq altında döndərə bilərik. Hər 360° -dən bir maqnitlənmə vektoru öz əvvəlki vəziyyətinə qayıtmış olur. Təcrübə olaraq yalnız bir neçə dəfə döndərmə mümkün olur. Sonrakı hallarda bir sıra səbəblərdən maqnitlənmə yoxa çıxır.

Maqnitlənmə vektorunu $\pi/2$ qədər döndərdikdən sonra hansı hadisə baş verəcəkdir? Maqnitlənmə vektoru Y oxu üzrə istiqamətləndikdən və B_1 -in təsiri kəsildikdən sonra vəziyyətin necə olacağı çox maraqlıdır.

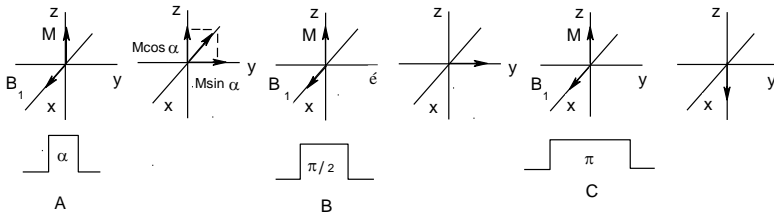
Laboratoriya koordinat sistemində nümunənin maqnitlənmə vektoru Z oxu boyunca larmor tezliylə fırlanır. Bu fırlanan vektorun X və Y oxunda proyeksiyasını qurmaqla, bir-birinə ortoqonal olan iki radiotezlikli siqnal alırıq. NMR eksperimentlərində **induksiyanın sərbəst düşməsi** kimi, göstərilən bu iki siqnal ölçülür. Siqnallar qoyulan şərtədən asılı olaraq ya ayrılıqda, ya da birlikdə qeyd olunurlar (şəkil 8).

laboratoriya koordinat sistemində



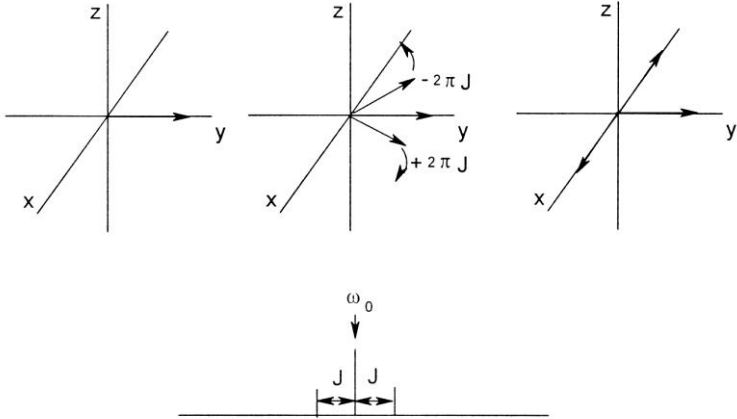
Şəkil 8. Laboratoriya koordinat sistemində maqnitlənmənin B_0 ətrafında presessiyası və radiotezlikli siqnalın əmələ gəlməsi

Müxtəlif uzunluğa malik impulsların yaradacağı effektləri indi başa düşmək çətin deyildir. $\pi/2$ impulsundan başqa, bütün impulslar müəyyən qədər, induksiyanın sərbəst düşməsi siqnalını yaratmayan Z maqnitlənməni özündə saxlayır. Yalnız $\pi/2$ impulsu (yaxud nəzəri olaraq $3\pi/2$, $5\pi/2$ və s) maksimal siqnal əmələ gətirir (şəkil 9).



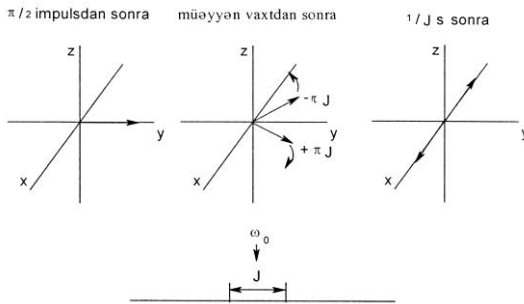
Şəkil 9. Maqnitlənmə vektorunu müxtəlif bucaqlar qədər döndərən impuls

Şəkil 10-da isə triplet siqnalın sxematik təsviri verilmişdir. Əsas tezlik kimi, tripletin mərkəzi xəttinin tezliyi götürülmüşdür. Bu xəttin maqnitlənməsi stabil olaraq qalır, digər iki komponent isə $+2\pi J$ rad/s sürətlə və bir-birinə əks istiqamətdə hərəkət edir. Hər $1/J$ saniyədən sonra onlar $+Y$ oxunda bir yerə toplanırlar.



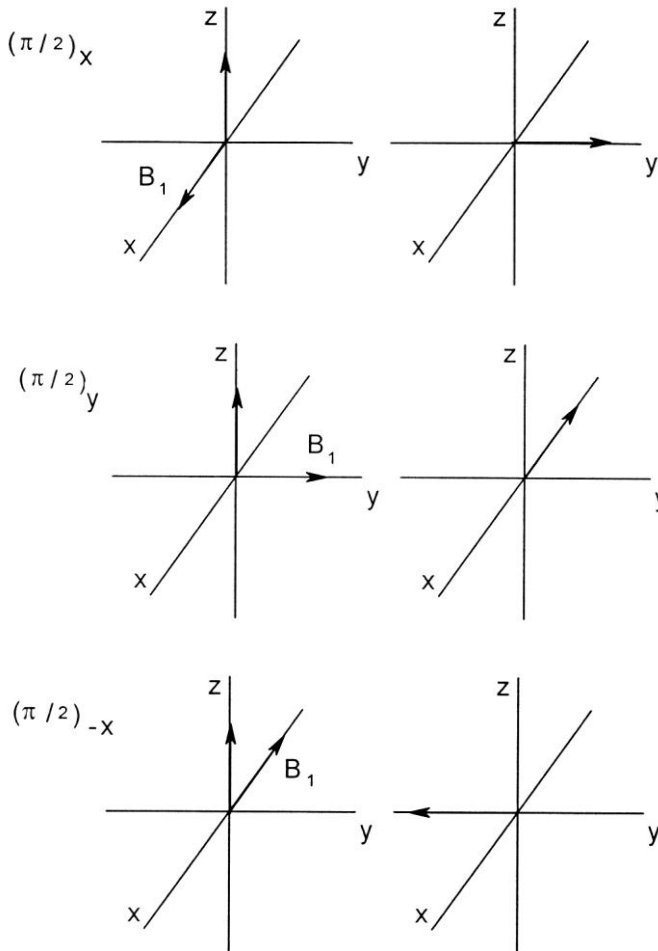
Şəkil 10. Triplet siqnalın sxematik təsviri

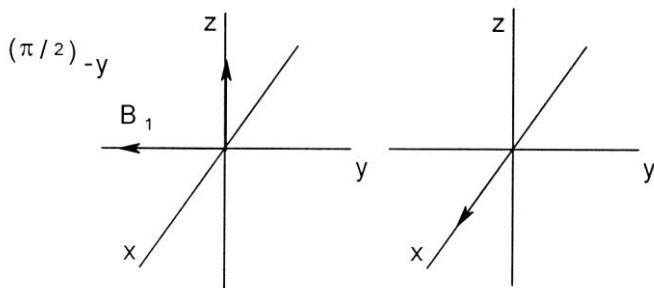
Dublet üçün bu proses şəkil 11-də verilmişdir.



Şəkil 11. Dublet siqnalın sxematik təsviri

Şəkil 12-də fazaca bir-birindən fərqlənən impulslar verilmişdir.





Şəkil 12. Fazaca bir-birindən fərqli signal yaradacaq impulsLAR

Ədəbiyyat

- 1) Farrar T., Bekker G. İmpulğsnaə i Furğe-spektroskopio ƏMR-M. Mir, 1973
- 2) Leyden D.E., Cox R.H. Analytical Application of NMR, Willy, New York, 1977
- 3) Johnson L.F. Superconduction Magnets. Anal. Chem. 43, 2817
- 4) Slikter Ç. Osnovı Teorii maqnitnoqo rezonansa. M. Mir, 1981
- 5) Müllen K., Pregosin P.S. Fourier Transform NMR techniques. A practical Approach, Akademic Press, London, 1976
- 6) A.E.Derome. Modern NMR Techniques for Chemistry Research, Pergamon press. 1987
- 7) Smith W.B. Proulx T. W. Pulse NMR-An old Analytical Technique often Neqlected by Chemist, J. Chem. Educ. 53, 700, 1976

II BAŞLIQ

ÜZVİ MADDƏLƏRİN PROTON MAQNİT REZONANSI (PMR)

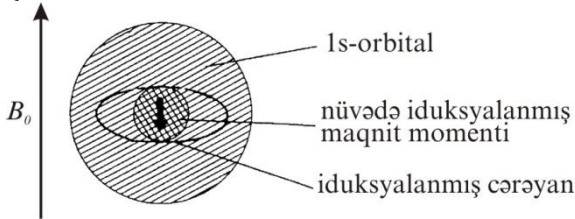
PMR spektrləri iki parametrlə xarakterizə olunur; kimyəvi sürüşmə və spin-spin qarşılıqlı təsirləri.

2.1. Kimyəvi sürüşmə

NMR-in əsas tənliyinə görə verilmiş sahədə protonun yalnız bir xarakterik tezliyi olmalıdır. Ancaq həqiqətdə, protonun kimyəvi əhatəsindən asılı olaraq onun siqnalı müxtəlif tezliklərdə müşahidə olunur. Rezonans siqnalların sürüşməsinin səbəbi ilk növbədə, nüvənin əhatədə olan elektronlarla diamaqnit ekranlaşmasıdır. Belə ki, B_0 maqnit sahəsinin təsiri ilə onlar məxsusi maqnit sahələri yaradaraq B_0 sahəsinin qiymətini azaldırlar (şəkil 13). Ona görə də (1) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq lazımdır:

$$\omega_0 = \gamma B_0 (1 - \sigma) \quad (5)$$

σ - ekranlaşma sabitidir.



Şəkil 13. Nüvənin ekranlaşmasının sxematik təsviri

Müxtəlif protonların rezonans siqnalları arasındakı məsafə **kimyəvi sürüşmə** adlanır. Mütləq kimyəvi sürüşməni təcrübi olaraq müəyyən etmək çətin olduğundan, etalon maddənin siqnalından istifadə olunur. Hazırda beynəlxalq miqyasda ^1H , ^{13}C , ^{29}Si nüvələri üçün etalon maddə kimi tetrametilsilandan $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ istifadə edilir. Əksər

protonlarla müqaisədə onun signalı daha güclü sahədə müşahidə olunur və bu tezlik sıfır qəbul olunur. Etalon kimi istifadə olunan digər maddələr cəvəl 1-də verilmişdir (bax əlavə 4).

Cədvəl 1. NMR-də etalon kimi istifadə olunan maddələr

adı	kimyəvi formulu	qısa yazılışı	mol. çəkisi	qay. yax. ər. temp.	δ ¹ H m.h /TMS
tetrametilsilan	(CH ₃) ₄ Si	TMS	88.2	t _q =26.3	0
heksametildisilan	[(CH ₃) ₃] ₂ -Si	HMDS	146.4	t _q =112.3	0.037
heksametildisiloksan	[(CH ₃) ₃] ₂ -O	HMDS O	162.4	t _q =100	0.055
heksametildisilazan	[(CH ₃) ₃] ₂ -NH	HMDS A	161.4	t _q =125	0.042
3-(trimetilsilil)propan sulfoturşunun Na duzu	(CH ₃) ₃ -Si-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	TSPST	218.3	T _{ər} =200	0.015
3-(metilsilil)propion turşusunun Na duzu	(CH ₃) ₃ -Si-(CH ₂) ₂ COO Na	TSPT	168.2	T _{ər} >300	0.000
3-(metilsilil) 3,3,2,2,-tetradeyterio prorion turşusunun Na duzu	(CH ₃) ₃ -Si-(CD ₂) ₂ COO Na	D ₄ -TSPT	172.2	T _{ər} >300	0.000
tetrakis-(trimetilsilil)-metan	[(CH ₃) ₃ Si] ₄ C	TTSM	304.8	T _{ər} =307	0.236

^{15}N nüvəsinin təyininə standart kimi MeNO_2 -dən, ^{17}O nüvəsinin təyininə H_2O -dan, ^{31}P nüvəsinin təyininə H_3PO_4 -dən, ^{19}F nüvəsinin təyininə isə CFCl_3 -dən istifadə olunur.

Etalonla nümunənin siqnalları arasında məsafə sahənin gərginliyindən (yaxud tezlikdən) asılıdır. Ona görə də kimyəvi sürüşmə sahənin, yaxud rezonans tezliyin milyonda bir hissəsi ilə xarakterizə edilir (rus dilində-m.d, ingilis dilində-ppm, azərbaycan dilində-m.h).

$$\text{Kimyəvi sürüşmə} = (\text{B}_{\text{nüm.}} - \text{B}_{\text{et}})10^6 / \text{B}_0 \text{ yaxud}$$

$$\text{Kimyəvi sürüşmə} = (\omega_{\text{nüm.}} - \omega_{\text{et}})10^6 / \omega_0$$

Proton maqnit rezonansında iki şkaladan istifadə olunur, δ və τ . δ -şkalasında TMS-in siqnalı sıfır, τ -şkalasında on qəbul olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, kimyəvi sürüşmənin herslərlə qiyməti sahənin və tezliyin qiymətindən asılı olaraq dəyişir. Məsələn, dixlormetanın (CH_2Cl_2) herslərlə kimyəvi sürüşməsi 40 MHS-lik spektrometrlərdə 120 Hs, 60 MHS-də 180 Hs, 100 MHS-də isə 300 Hs-dir. δ -nın qiyməti sahədən asılı deyildir. Belə ki, bütün spektrometrlərdə dixlormetan üçün onun qiyməti 3.00 m.h-dir.

Əgər hər hansı bir molekulun protonları eyni kimyəvi sürüşməyə malikdirsə, onlar kimyəvi ekvivalent hesab olunurlar. Məsələn, etil spirti molekulunda metil qrupunda üç, metilen qrupunda isə iki proton bir-birilə kimyəvi ekvivalentdirlər. Siqnalların spektrdə intensivliyi protonların sayı ilə mütənasib olub 3:2:1 kimi olur.

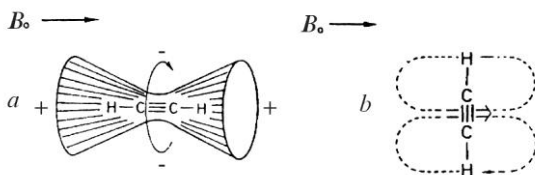
Kimyəvi sürüşmə PMR-in əsas xarakteristikası olub, molekulun quruluşundan asılıdır. Kimyəvi sürüşmənin qiymətinə bir tərəfdən protonun elektron sıxlığı, digər tərəfdən isə qonşu atomlarda və rabitələrdə olan elektronların sirkulyasiyası nəticəsində əmələ gələn ikinci maqnit sahəsi təsir göstərir. Hər iki faktor molekulun quruluşu ilə sıx əlaqədardır. Kimyəvi sürüşmə xarici faktorların təsiri ilə də dəyişə bilər. Məsələn, həlledicinin növü, məhlulun qatılığı, temperatur, aqreqat hal və s. Maddə quruluşunun təyini zamanı xarici

faktorlar imkan daxilində aradan qaldırılır və tədqiqatlar standart şəraitdə yerinə yetirilir.

Protonlarda olan elektron sıxlığı, kimyəvi rabitənin xarakteri və əhatədə olan qrupların induksiya effektlərilə müəyyən edilir. Nəticədə protonların ekranlaşması fərqli olur və siqnallar da spektrin müxtəlif yerlərində müşahidə olunur. Ekranlaşma və deekranlaşma anlayışlarını aşağıdakı misallarda nəzərdən keçirək.

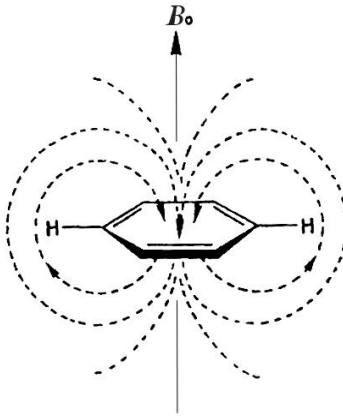
Asetilenin turş protonu kifayət qədər güclü sahədə ($\delta=2-3$ m.h), aldehidin karbonil protonu isə əksinə zəif sahədə ($\delta=9-10$ m.h) müşahidə edilir. Bu proses, atomlararası (molekul daxili) və qonşu atomların elektron cərəyanları ilə izah olunur. Onlar ya nüvəni deekranlaşdıraraq qoyulmuş maqnit sahəsinin qiymətini artırır, nəticədə siqnal zəif sahəyə, yaxud da nüvəni ekranlaşdıraraq maqnit sahəsinin qiymətini azaldır və siqnalı qüvvətli sahəyə tərəf sürüşdürür. Bu cür effektlər molekulun maqnit anizotropiyası adlanır. Maqnit anizotropiya xassəsinə halogenlər, iki-, üçqat rabitə, karbonil qrupu, aromatik həlqələr və s malikdir.

Asetilenin xətti molekulunda π -elektronlar B_0 sahəsinə perpendikulyar cərəyan əmələ gətirir. Bu cərəyan isə öz növbəsində B_0 sahəsinin əksinə yönələn məxsusi maqnit sahəsi yaradır. Beləliklə də protonun əlavə olaraq ekranlaşması baş verir və onun siqnalı sahənin quvvətli hissəsində müşahidə olunur (şəkil 14).

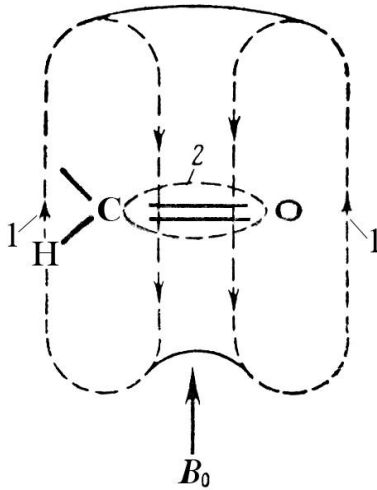


Şəkil 14. Asetilen molekulunda olan protonların ekranlaşması

Benzol molekulunda isə əksinə, əmələ gələn həlqəvi cərəyan deekranlaşma təsiri göstərərək aromatik həlqənin protonlarının siqnallarını zəif sahəyə tərəf sürüşdürür. Bu hadisə aldehid qrupunun protonunda da analogi olaraq baş verir (şəkil 15 və 16).



Şəkil 15. Benzolda protonların deekranlaşması



Şəkil 16. Aldehid protonunun deekranlaşması. 1) π -elektronların yaratdığı maqnit sahəsinin qüvvə xətləri 2) elektronların sirkulyasiyası

Sadə C-C rabitəsinin anizotropiyası o qədər də böyük deyildir. Ancaq bu da kimyəvi sürüşməyə əhəmiyyətli təsir

göstərir və deekranlaşma aşağıdakı sıra üzrə baş verir: CH₄, R-CH₃, R₂CH₂, R₃CH. Aşağıdakı cədvəllərdə müxtəlif sinif birləşmələrin protonları üçün müşahidə oblastları verilmişdir (cədvəl 2, əlavə 5)

Cədvəl 2. Üzvi maddələrin ¹H kimyəvi sürüşmələri

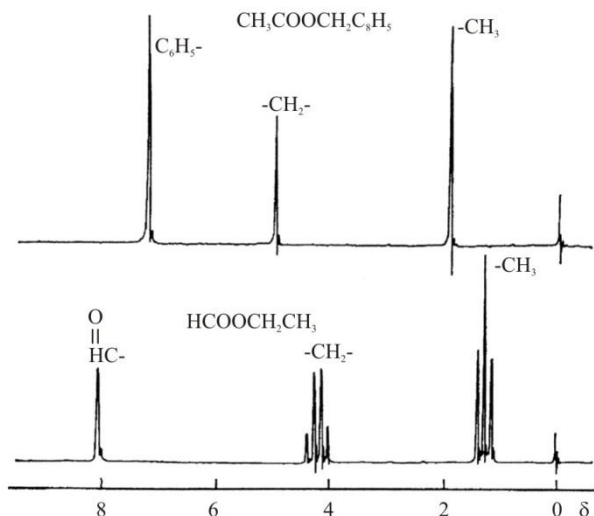
fenol-OH	10 - 4
spirt-OH	5.5 - 1
tiospirt-SH	4 - 3.5
amin-NH ₂	4.7 - 3.7
turşu-COOH	12 - 9
aldehyd-COH	10.5 - 9.5
heteroarom.	8.1 - 8.8; 8.4 - 6.6
aromatika	7.5 - 6.5
alkenlər	8 - 4.5; 6.5 - 4.5
spirt (HC-O)	5.5 - 3.8
spirt (-O-CH ₂)	4.5 - 3.5
spirt (-O-CH ₃)	4 - 3.4
alkinlər	3 - 2.5
amin -N-CH ₃	3.3 - 2.3
sulfid -S-CH ₃	2.8 - 2.2
fenil-CH ₃	2.5 - 2.2
OC-CH ₂	2.5 - 2.2
CH ₂	1.8 - 1.3
OC-CH ₃	2.7 - 1.3
=C-CH ₃	2 - 1.5
C-CH ₃	2 - 0.8

ppm (TMS)

12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

2.2. Spin-spin qarşılıqlı təsiri

Əgər biz benzilasetat və etilformiatın spektrlərini müqaisə etsək görürük ki, burada rezonans siqnallar yalnız yerlərinə görə deyil, həm də multipletliyinə görə də bir-birindən fərqlənirlər (şəkil 17).

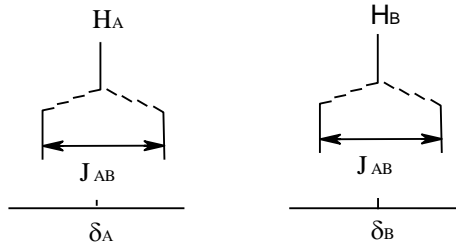


Şəkil 17. Benzilasetat və etilformiatın ¹H NMR spektrləri

Spektrdə benzilasetatın həm metil, həm də metilen qrupunun protonları sinqlet, etilformiatın siqnalları isə uyğun olaraq triplet və kvadruplet şəklində müşahidə olunur. Belə incə quruluşun müşahidə olunmasına səbəb spin-spin qarşılıqlı təsiridir. Başqa sözlə multipletlik ayrı-ayrı protonların maqnit qarşılıqlı təsiri hesabına baş verir. Bu qarşılıqlı təsir fəzadan deyil, dolayısı ilə, protonları bir-birinə bağlayan kimyəvi rabitə elektronları vasitəsilə ötürülür.

Əgər sistemdə iki qeyri-ekvivalent H_A və H_B protonları varsa, H_A protonu haqqında informasiya valent elektronları vasitəsilə H_B-ə, yaxud da əksinə ötürülür. Qeyd

olunduğu kimi, spini $1/2$ olan nüvə maqnit sahəsində iki vəziyyətdə olur: sahə istiqamətində və onun əksinə. Bunlardan biri B_0 sahəsinin qiymətini artırır, digəri isə onu azaldır. Ona görə də H_B protonunun kimyəvi sürüşməsinə uyğun bir siqnal əvəzinə iki siqnal (dublet) müşahidə olunur. Bu dublet siqnalın xətləri arasındakı məsafənin herslərlə ifadəsi spin-spin qarşılıqlı təsirini xarakterizə edir və J_{AB} kimi ifadə olunur. Analogi hal H_A protonu üçün də doğrudur. Bu parçalanmanın hər iki proton üçün qiyməti bir-birinə bərabərdir (şəkil 18).



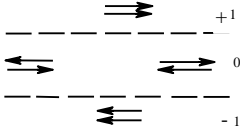
Şəkil 18. Qeyri-ekvivalent iki protonun spin-spin qarşılıqlı təsiri

$CH-CH_2$ sistemində isə CH qrupunun protonu CH_2 qrupunun iki ekvivalent protonu ilə qarşılıqlı təsirdə olur. CH_2 qrupunun hər bir protonu dörd kombinasiyadan ibarət iki vəziyyətdə ola bilər (şəkil 19). İkinci və üçüncü kombinasiyalar ekvivalent olduğundan CH qrupunun siqnalı $1:2:1$ nisbətində tripletdən ibarət olacaqdır.

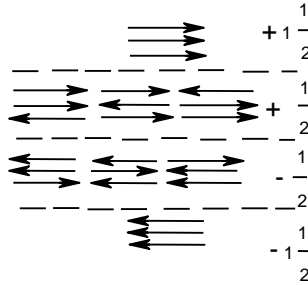
Bundan başqa CH_2 qrupunun siqnalı dublet şəklində müşahidə edilir. Bu siqnalların inteqral intensivliyi isə $1:2$ kimidir.

$CH-CH_3$ sisteminin spektrində isə CH_3 qrupunun siqnalı dublet, CH qrupunun siqnalı isə kvadruplet (kvartet) şəklində müşahidə olunur. CH_3 qrupu protonlarının maqnit sahəsində orientasiyası şəkil 20-də verilmişdir. 2-4 və 5-7

kombinasiyalari eyni olduğundan, kvadrupletin intensivliyi 1:3:3:1 kimi olacaqdır.



Şəkil 19. CH₂ qrupu protonlarının maqnit momentlərinin orientasiyası



Şəkil 20. CH₃ qrupu nın maqnit momentlərinin orientasiyası

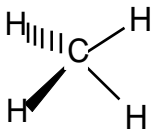
Ümümi halda belə demək olar ki, proton n sayda ekvivalent maqnit nüvələri ilə qarşılıqlı təsirdədirsə, onda həmin protonun signalı $n+1$ komponentdən ibarət olacaqdır (spini $1/2$ olan nüvələr üçün).

Əgər proton bir neçə qeyri-ekvivalent proton qrupları ilə qarşılıqlı təsirdə olarsa, onda multipletlik hər bir qrup üçün $(n+1)(m+1)$ hasil kimi olacaqdır.

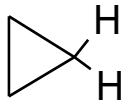
Spin-spin qarşılıqlı təsirinin qiyməti maqnit sahəsinin gərginliyindən asılı deyil. Bu qiymət müsbət və mənfi ola bilər. Multipletliyin forması da qarşılıqlı təsirin işarəsindən asılı olmur.

Heminal protonların spin-spin qarşılıqlı təsirinin qiyməti -23-dən +42 Hs diapazonunda dəyişə bilər. ${}^2J_{H-H}$ təsirinin qiymətinə müxtəlif faktorlar təsir göstərir. Məsələn, hibridləşmənin, əvəzedicinin növü. Bax cədvəl 3 və 4.

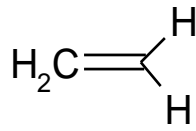
Cədvəl 3. Karbonun hibridləşməsindən heminal J_{HH} (Hs) qarşılıqlı təsirin asılılığı.



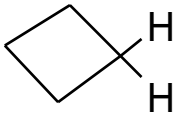
- 12·4



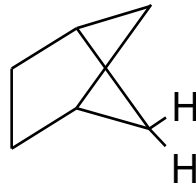
- 4·3



+ 2·5



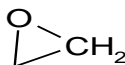
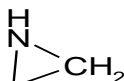
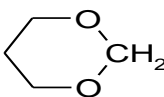
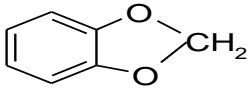
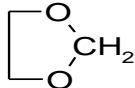
- 11 ···· -15



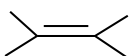
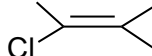
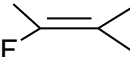
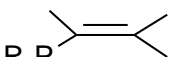
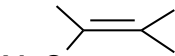
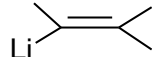
- 5·4

Cədvəl 4. Heminal qarşılıqlı təsirə əvəzedicinin təsiri.

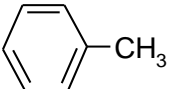
1. α - yâyçî â à

CH_4	- 12·4		+ 5·5
CH_3Cl	- 10·8	$\text{RN}=\text{CH}_2$	+ 16·5
CH_2Cl_2	- 7·5	$\text{O}=\text{CH}_2$	+ 42·2
	+ 2·0		- 6
	+ 1·5		0

2. β - yâyçî â à

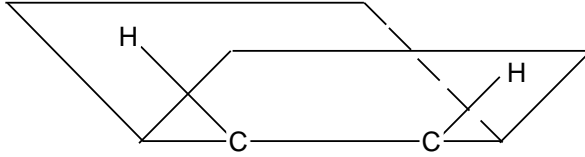
	+ 2·5		- 1·4
	- 3·2		+ 2·0
	- 2·0		+ 7·1

3. π - çâçyâ çâçyâ çâçyâ

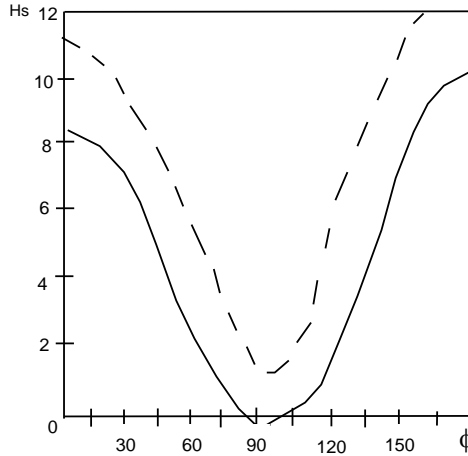
CH_3CN	- 16·9		- 14·5
$\text{CN-CH}_2\text{-CN}$	- 20·4		

Visinal (3J) qarşılıqlı təsir zamanı aşağıdakı faktorlar nəzərə alınmalıdır: a) C-H rabitəsi arasındakı ikiüzlü bucağın (ϕ) qiyməti, b) rabitənin uzunluğu, c) valent bucaqları, d) əvəzedicinin elektromənfiliyi.

Visinal qarşılıqlı təsirin qiymətinin ikiüzlü bucaqdan asılılığı ilk dəfə Karplus və Konroy tərəfindən verilmişdir.



Aşağıdakı Karplus-Konroy əyrisində tam xətt nəzəri, qırıq-qırıq xətt isə təcrübi qiymətləri göstərir.



Visinal (3J) qarşılıqlı təsirin hesablanması üçün Karplus və Konroy aşağıdakı tənliyi təklif etmişdir.

$$^3J = 4.22 - 0.5 \cos\phi + 4.5 \cos^2\phi$$

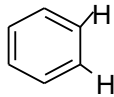
$\phi=0$ olduqda $^3J = 8.22$ Hz

$$\begin{aligned} \varphi=90 \text{ olduqda } {}^3J &= -0.33 \text{ Hs} \\ \varphi=180 \text{ olduqda } {}^3J &= 9.22 \text{ Hs} \end{aligned}$$

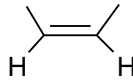
Ancaq təcrübə göstərir ki, eksperimental tapılmış qiymətlər nəzəri hesablanmış qiymətlərdən 2-4Hs böyük olur. Ona görə də tənliyin dəyişdirilərək aşağıdakı kimi verilməsi daha düzgün hesab olunur.

$${}^3J = 7.0 - 1 \text{ COS}\varphi + 5\text{COS}^2\varphi$$

Visinal qarşılıqlı təsirin qiymətinə C-C rabitəsinin uzunluğu da təsir göstərir. Məsələn, benzolda olan C=C rabitəsinin uzunluğunun etiləndə olan rabitədən çox olması nəticəsində visinal sabitlərin qiyməti aşağıdakı kimi olur.

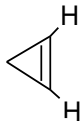
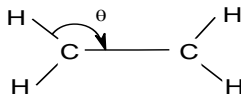


$${}^3J = 8.0 \text{ Hs}$$

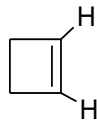


$$J = 11.5 \text{ Hs}$$

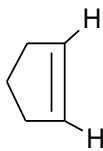
Visinal qarşılıqlı təsirin qiymətinə valent bucaqlarının təsiri aşağıda verilmişdir.



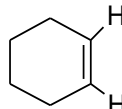
$$0.5 - 2.0 \text{ Hs}$$



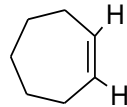
$$2.5 - 4.0 \text{ Hs}$$



$$5.7 - 7.0 \text{ Hs}$$



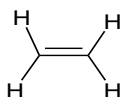
$$8.8 - 10.5 \text{ Hs}$$



$$9.0 - 12.0 \text{ Hs}$$

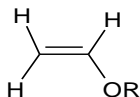
Valent bucağı böyüdükcə visinal spin-spin qarşılıqlı təsirin qiyməti kiçilir.

Visinal qarşılıqlı təsirə əvəzedicinin təsiri:



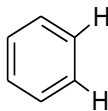
$$J_{\text{sis}} = 11.7 \text{ Hs}$$

$$J_{\text{trans}} = 19.0 \text{ Hs}$$

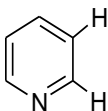


$$J_{\text{sis}} = 6.7 \text{ Hs}$$

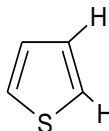
$$J_{\text{trans}} = 14.2 \text{ Hs}$$



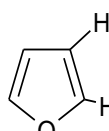
$${}^3J = 8.0 \text{ Hs}$$



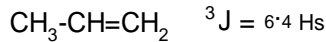
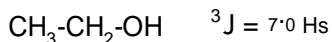
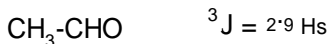
$${}^3J = 4.88 \text{ Hs}$$



$${}^3J = 5.0 \text{ Hs}$$



$${}^3J = 1.75 \text{ Hs}$$




Uzaq qarşılıqlı təsirlərin (4J , 5J) qiyməti isə bir neçə hers, yaxud daha da az olur.

Bəzi üzvü maddələr üçün H-H qarşılıqlı təsirinin qiyməti cədvəl 5, 6 və 7-də verilmişdir:

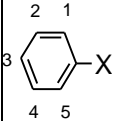
Cədvəl 5.

	X	J_{sis}	J_{trans}	2J	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-X}$	X	J
	H	11.6	19.1	2.5		Li	8.9
Li	19.3	23.9	7.1	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	8.0		
COOH	10.2	17.2	1.7	H	7.5		
CN	11.75	17.92	0.91	C_6H_5	7.6		
C_6H_5	11.48	18.59	1.08	CN	7.6		
CH_3	10.02	16.81	2.08	J	7.5		
OCH_3	7.0	14.1	-2.0	Br	7.3		
Cl	1.3	14.6	-1.4	CH_3	7.3		
Br	7.1	15.2	-1.8	Cl	7.2		
F	4.65	12.75	-3.2	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	7.1		
				OC_2H_5	6.9		
				$+\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	4.7		

Cədvəl 6.

	X	J(1,2)	J(1,3)	J(2,4)	J(3,5)	J(2,5)	J(2,3)
	H	8.97	5.58	8.97	8.97	5.58	-4.34
	Cl	7.01	3.58	10.26	10.58	7.14	-6.01
	Br	7.13	3.8	10.16	10.45	7.01	-6.12
	J	7.51	4.37	9.89	9.97	6.63	-5.94
	NH ₂	6.63	3.55	9.65	9.89	6.18	-4.29
	CN	8.43	5.12	9.18	9.49	7.08	-4.72
	COOH	8.04	4.57	9.26	9.66	7.14	-4.00
	COCl	7.88	4.43	9.19	9.99	7.59	-4.46

Cədvəl 7.

	X	J(1,2)	J(1,3)	J(1,4)	J(1,5)	J(2,3)	J(2,4)
	H	7.54	1.37	0.66	1.37	7.54	1.37
	Li	6.73	1.54	0.77	0.74	1.42	1.29
	CH ₃	7.64	1.25	0.60	1.87	7.52	1.51
	COOCH ₃	7.86	1.35	0.63	1.79	7.49	1.31
	J	7.93	1.14	0.47	1.88	7.47	1.75
	Br	8.05	1.12	0.46	2.1	7.44	1.78
	Cl	8.05	1.13	0.48	2.27	7.51	1.72
	NH ₂	8.02	1.11	0.47	2.53	7.39	1.60
	N(CH ₃) ₂	8.40	1.01	0.43	2.76	7.29	1.76
	N(CH ₃) ₃	8.55	0.92	0.48	3.05	7.46	1.69
	NO ₂	8.36	1.18	0.55	2.40	7.47	1.48
	OH	8.17	1.09	0.49	2.71	7.40	1.74
	OCH ₃	8.30	1.03	0.44	2.94	7.36	1.76
F	8.36	1.07	0.43	2.74	7.47	1.82	

Daha ətraflı əlavə 6-da verilmişdir.

2.3. Fəzadan baş verən spin-spin qarşılıqlı təsirləri

Yuxarıda protonları bir-birinə bağlayan kimyəvi rabitə elektronları vasitəsilə baş verən spin-spin qarşılıqlı təsirlərinə baxdıq. Ancaq elə qarşılıqlı təsirlər də vardır ki, fəza vasitəsilə baş verir. Bu təsirə dipol-dipol, yaxud da dipolyar qarşılıqlı təsir deyilir. Belə qarşılıqlı təsir rezonans signalı ΔB qədər parçalayır.

$$\Delta B = 3\mu (3\cos^2\theta - 1) r^{-3} (\mu_0 / 4\pi) \quad (6)$$

burada, μ - protonun maqnit momenti, r -iki nüvə arasındakı məsafə, θ - xarici sahənin istiqamətilə nüvələri birləşdirən xətt arasındakı bucaq.

(6) ifadəsi metilənlid (CH_2Cl_2) kimi iki izoxron proton sistemi üçün doğrudur. Məhlulda, yaxud təmiz maye halında θ bucağı molekulun çevik fırlanması nəticəsində vaxtdan asılı olaraq dəyişir. Nəticədə (6) ifadəsinin $3\cos^2\theta - 1$ vuruğu sıfıra bərabər olur. Bu halda $\Delta B = 0$ olduğundan rezonans signalda heç bir parçalanma müşahidə olunmur. Bərk hallarda isə molekulun vəziyyəti xarici maqnit sahəsinə nəzərən artıq fiksə olunmuş vəziyyətdə olduğundan rezonans signalın parçalanması müşahidə olunur. Ona görə də bərk maddələrin NMR spektrləri mayelərdən fərqlənir. İfadədən (6) görüldüyü kimi bu spektrlərdən nüvələrarası məsafəni də hesablaya bilərik. Bütün bu səbəblərdən bərk cisimlərin NMR-i, enli xətlili nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyası adlanır.

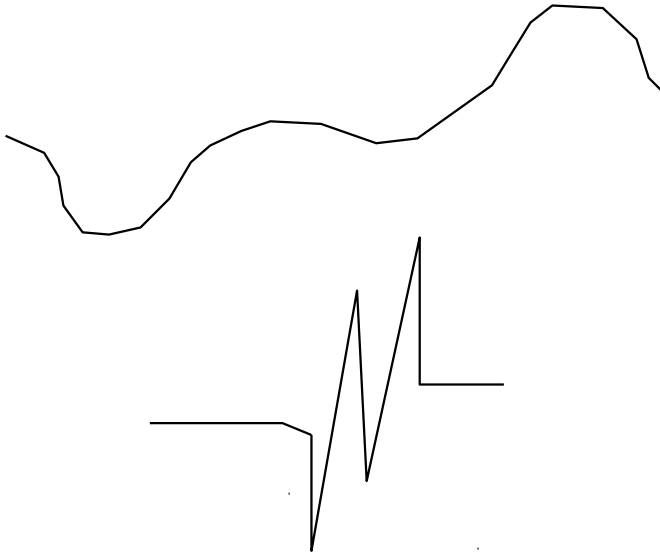
2.4. Bərk cisimlərin Nüvə Maqnit Rezonansı

Məlum olduğu kimi molekul daxili dipol-dipol qarşılıqlı təsirlər nəticəsində spektr mürəkkəbləşir. Bərk cisimlərdə isə, həm də molekullararası qarşılıqlı təsirlər olduğundan enli xətlili spektr müşahidə olunur. Nəticədə quruluşun təyininə istifadə

olunan kimyəvi sürüşmə, spin-spin qarşılıqlı təsirlərinin qiyməti haqqında olan informasiyalar itirilmiş olurlar.

Bərk cisimlərin NMR spektrində enli xətlərin sıxılması üçün iki prinsipdən istifadə olunur: birinci-«sehrli»bucaq altında fırlanma və ikinci-bərk cisimlərdə impulsu NMR. Birinci halda, nümunəni maqnit sahəsinin oxuna nəzərən $54^{\circ}44'$ bucaq altında (bu bucaq «sehrli»adlanır) fırlatdıqda dipol qarşılıqlı təsirləri yox olur. Belə ki, $\theta=54^{\circ}44'$ olduqda (6) düsturundan bizə yaxşı məlum olan $(3\cos^2\theta-1)$ vuruğu sıfıra bərabərləşir ($\cos^2 54^{\circ}44' = 1/3$). Təcrübədə «sehrli»bucaq altında 8kHs sürətlə fırlanmadan istifadə olunur (şəkil 22).

İkinci halda, yüksək tezlikli impulslarla nümunəyə elə təsir edilir ki, nüvə spinləri «sehrli»bucaq altında presessiya etmiş olur.

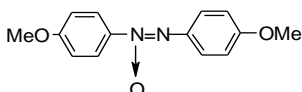


Şəkil 22. Kalsium heksaflüorfosfatın (KPF_6) ^{19}F -NMR spektri.

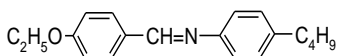
Yuxarıda fırlanmayan, aşağıda isə «sehrli» bucaq altında 8kHs sürətlə fırlanan nümunənin spektrləri verilmişdir.

2.5. Qismən istiqamətlənmiş molekulların Nüvə Maqnit Rezonansı

Məhlulda molekulların broun hərəkətində olması müxtəlif nüvə momentləri arasındakı dipol-dipol qarşılıqlı təsirinin qiymətini sifra qədər azaldır. Beləliklə də dipol qarşılıqlı təsiri yalnız relaksasiyaya təsir göstərir. Müəyyən olunmuşdur ki, bəzi maddələrdən həlledici kimi istifadə etdikdə, müəyyən temperatur intervalında, həll olmuş molekulların broun hərəkəti məhdudlaşır. Belə maddələr maye kristallar adlanır. Bu tip maddələrə 4,4-dimetoksiazok-sibenzolu və N-etoksibenziliden-4-butilanilini aid etmək olar.



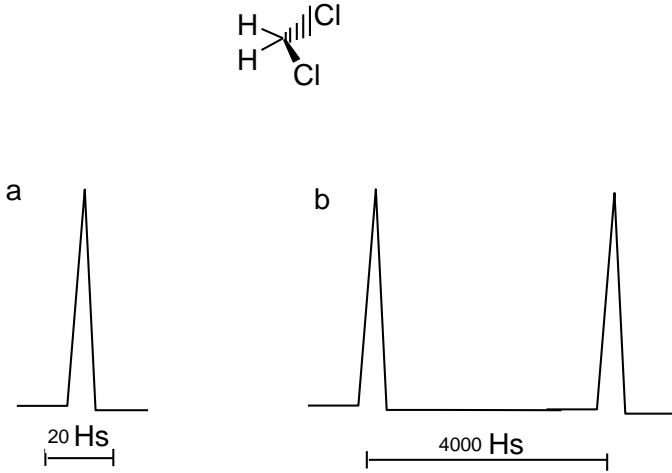
4,4 - dimetoksiazoksibenzol



N - etoksibenziliden - 4 - butilanilin

Göstərilən maye kristallarda həll olmuş maddələr müəyyən istiqamətlənməyə məruz qalırlar. Belə mühitdə molekulların hərəkəti tam fiksə olunmuş vəziyyətdə olmur, onlar fırlanma və irəliləmə hərəkətində ola bilirlər. Ancaq bu hərəkətlər adi həlledicilərdə olduğu kimi sərbəst deyil, maye kristalların quruluşlarından asılı olaraq müəyyən qədər tormozlanırlar. Həll olmuş maddənin istiqamətlənmə dərəcəsi nisbətən az olsa da, NMR spektrlərinin alınması zamanı protonlar arasında birbaşa dipol-dipol qarşılıqlı təsirinin meydana gəlməsi üçün kifayət edicidir. Həll olmuş molekullar məhlulda diffuziya etdiyindən, molekullar arasında mövcud olan qarşılıqlı təsirlər aradan çıxmış olur. Qeyd etdiyimiz kimi, molekullararası qarşılıqlı təsirlər bərk cisimlərdə özünü göstərir.

Nüvə spinləri arasında dipol qarşılıqlı təsirin olması nəticəsində spektrdə əlavə parçalanma müşahidə olunur. Bu, A_2 sistemli metilənxlorid üçün şəkil 21-də göstərilmişdir.



Şəkil 21. Metilənxloridin izotrop (a) və anizotrop (b) mühitdə 1H NMR spektrləri

İzotrop mühitdə sinqlet, maye kristaldan istifadə etdikdə isə 4000 Hz qədər parçalanan dublet siqnal müşahidə olunur. Bu təsirin qiyməti temperaturdan, qatılıqdan, istifadə olunan maye kristaldan asılı olduğundan dəyişir. Ona görə də hər yeni ölçmədə qiymət dəyişə bilər.

Daha mürəkkəb spin sistemlərində sərbəst dipol-dipol qarşılıqlı təsirləri çox olduğundan hər hansı bir nüvə cütliyünün istiqamətlənməsini və aralarındakı məsafəni hesablamaq mümkün olur.

Son illər istiqamətlənmiş molekulların NMR-i maddə quruluşunun təyində əhəmiyyətli rol oynayaraq, yaxşı məlum olan mikrodalğa spektroskopiyasını, elektronografiya və rentgenoqrafiya metodlarını tamamlayır.

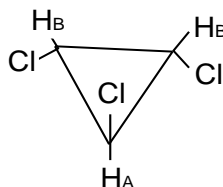
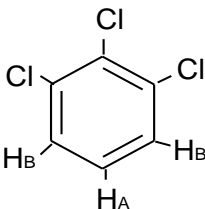
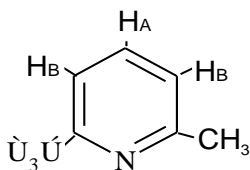
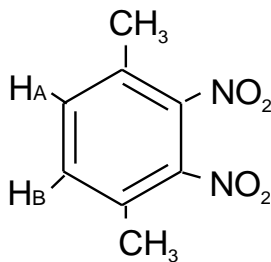
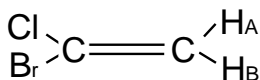
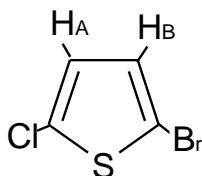
Qismən istiqamətlənmiş molekulların spektrlərinin unikal xassələrindən biri, ekvivalent nüvələr arasında spin-spin

qarşılıqlı təsirin qiymətinin ölçülməsinin mümkün olmasıdır. Məsələn, qismən istiqamətlənmiş benzolun NMR spektrində adi həlledicilərdə olduğu kimi bir deyil, 50 xətt müşahidə olunur.

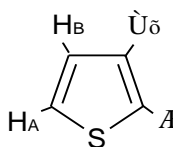
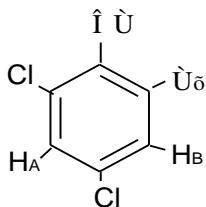
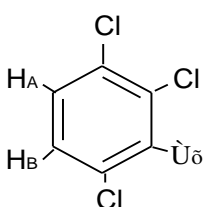
Son illər bu sahədə də böyük nailiyyətlər əldə olunmuşdur.

2.6. Daha çox rast gəlinən spin sistemləri

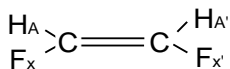
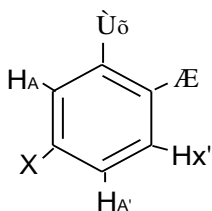
Üzvi birləşmələr içərisində ən çox rast gəlinən spin sistemləri aşağıdakılardır:



ÀÁÕ ÑÑÒÀÌ È



AA'XX' ÑÑÒÀÌ Èâÿ ñ



Ədəbiyyat

- 1) L.A.Kaziüna., N.B.Kupletskaa. Primenenie UF-, İK- i ƏMR spektroskopii v orqaniçeskoy ximii, M. 1971
- 2) Baybl R. İnterpretaiiə spektrov ədərnoqo maqnitnoqo rezonansa-M. Atomizdat, 1969
- 3) Varian High Resolution NMR spectra Catalog, Varian, Assos. Palo Alto, 1963, 2 vols.
- 4) H.Günter. An İntroduction NMR Srectroscopy, 1980
- 5) Jacrman L.M., Sternhlel S. Arrllication of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1969

III BAŞLIQ

KARBON MAQNİT REZONANSI

Karbon-13 (^{13}C) nüvəsinin NMR müşahidəsi ilk dəfə olaraq 1957-ci ildə aparılsa da, ^{13}C izotopunun təbiətdə çox az (1.1%) yayılması bu sahənin inkişafının xeyli qarşısını almışdır.

1965-ci ildə ^{13}C NMR hadisəsini müşahidə etmək üçün ilk dəfə olaraq yeni eksperimental texnikanın-protonlarla olan qarşılıqlı təsirin tam öldürülməsinin işlənilib hazırlanması bu sahənin inkişafına əhəmiyyətli dərəcədə təkan verdi.

Qeyd etmək lazımdır ki, yalnız son zamanlar-yeni instrumental və texniki nailiyyətlər nəticəsində ^{13}C NMR spektroskopiyası yüksək inkişaf səviyyəsinə çatmışdır.

3.1. Həssaslıq

^{13}C və ^1H maqnit rezonansları bir çox oxşar xüsusiyyətlərə malik olsalar da, onları fərqləndirən cəhətlər də mövcuddur. Təbiətdə daha çox yayılmış karbon-12 izotopunun spini sıfır ($J=0$) bərabər olduğundan, onun NMR tədqiqatı aparılmır. Karbon-13 izotopunun isə təbii miqdarı az olduğundan NMR həssaslığı çox aşağıdır. ^{13}C nüvəsinin hiromaqnit nisbəti (γ) protonun hiromaqnit nisbətindən 1/4-i qədərdir. NMR eksperimentlərinin həssaslığı γ^3 olduğundan, karbonun rezonans signalının intensivliyi protonun signalının intensivliyindən 4^3 , yaxud 64 dəfə aşağı olur. Təbiətdə yayılma payının və hiromaqnit nisbətindən (γ) az olması eksperimentin həssaslığını 6000 dəfə aşağı salır.

Yeni NMR-Furye spektrometrləri göstərilən çatışmamazlıqları asanlıqla aradan qaldıraraq ^{13}C nüvəsinin təyinatını qısa vaxt müddətində (bir neçə dəqiqəyə) həyata keçirir.

3.2. Spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri

Bolsman paylanması pozulmasını bərpa edən prosesə spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri deyilir. Nüvələrin şüalanması zamanı Bolsman paylanması pozulur və onların energetik səviyyələr arasında keçidi baş verir. Yalnız şüalanmanın təsiri kəsildikdən sonra, müəyyən vaxt ərzində nüvələrin öz əvvəlki vəziyyətlərinə qayıtması baş verir. Bolsman paylanması bərpa olunması üçün tələb olunan vaxt, spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri (T_1) hesab olunur. $1T_1$ ərzində nüvələrin yalnız 36.6%-i əvvəlki vəziyyətinə qayıdır. 99% tarazlıq vəziyyətinə qayıtmaq üçün $5T_1$ qədər vaxt tələb olunur. Başqa sözlə spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri o deməkdir ki, nüvə öz ətrafı ilə, yəni qəfəslə qarşılıqlı təsirdə olur. T_1 -ə həm də relaksasiya müddəti də deyilir. $1/T_1$ isə relaksasiyanın sürətini göstərir.

3.3. Spin-qəfəs relaksasiyasının mexanizmləri

^{13}C nüvəsinin relaksasiyasının bir neçə mexanizmi mövcuddur:

Dipol-dipol relaksasiyası. Spin-qəfəs relaksasiyası bir-birinə qonşu olan maqnit nüvələri (yaxud cütləşməmiş elektronlar) arasında baş verə bilər. Üzvi maddələrin əksəriyyətində spin-qəfəs relaksasiyasının dipol-dipol mexanizmi üstünlük (^{13}C - ^1H) təşkil edir. Bu proton birləşmiş karbonlar üçün doğrudur.

Spin-fırlanma relaksasiyası. Kiçik molekullar və molekulda olan bir sıra qruplar (məs. CH_3) sərbəst fırlanmaya malikdirlər. Relaksasiyaya təsir edən belə hərəkətlər, spin-fırlanma relaksasiyası adlanır.

Kimyəvi sürüşmənin anizotropiyası. Kimyəvi sürüşmənin əhəmiyyətli olaraq anizotropiyası, başqa sözlə müxtəlif oxlar üzrə nüvənin ekranlaşma dərəcəsinin müxtəlif olması, məhlulda molekulun hərəkətinə səbəb olur. Belə anizotropiya

nəticəsində aromatik həlqədəki para vəziyyətdəki karbonun relaksasiya müddəti (T_1) orto və meta vəziyyətlərdən kiçik olur.

Seqmental hərəkət. Məsələn, 1-dekanolda spin-qəfəs qarşılıqlı təsirinə «seqmental hərəkət» təsir göstərir. Belə ki, hidroksil qrupu birləşən karbonun relaksasiya müddəti, kənardakılara nisbətən daha az olur. Bu isə həmin karbonun çevikliyinə tormozlandığını sübut edir.

Həllölmüş oksigen. Məhlulda həllölmüş oksigen də relaksasiya müddətini əhəmiyyətli dərəcədə aşağı salır. Buna səbəb elektronun maqnit momentinin protonun maqnit momentindən çox olmasıdır. Bu səbəbdən də spin-qəfəs qarşılıqlı təsirinin ölçülməsi zamanı nümunənin qazsızlaşdırılması vacib hesab olunan şərtlərdən biridir.

Ümumiyyətlə, T_1 -in qiyməti maqnit sahəsinin biricinsliyindən, temperaturdan, qatılıqdan, həllölmüş oksigendən asılı olduğuna görə eksperimentin aparılması zamanı bunları nəzərə almaq lazımdır.

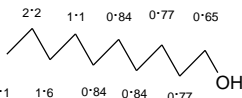
Aşağıda bəzi orta molekul çəkili üzvi birləşmələr üçün spin-qəfəs relaksasiya müddətinin (T_1 , san.) qiymətləri verilmişdir:



0.65 1.6 0.84 0.84 0.77 0.77



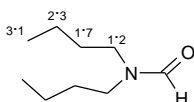
0.65 1.6 0.84 0.84 0.77 0.77



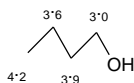
0.65 1.6 0.84 0.84 0.77 0.77



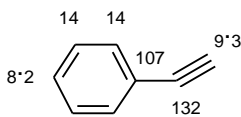
0.65 1.6 0.84 0.84 0.77 0.77



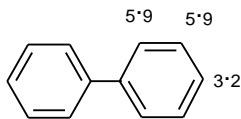
0.65 1.6 0.84 0.84 0.77 0.77



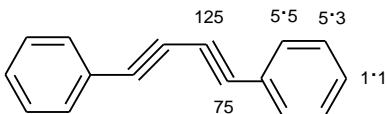
0.65 1.6 0.84 0.84 0.77 0.77



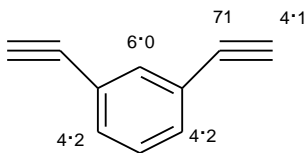
oñi ããñãããñi (ããçññçããññññ ù)



áããñi ãã



1*4 -ããñi ããññããñi
(ããçññçããññññ ù)



ì -ããñi ããñi çî ë

3.4. Nüvə Overhauser Effekti (NOE)

Karbon nüvəsinin spektri çəkilən zaman hidrogen ilə olan qarşılıqlı təsir tam öldürülür. ^{13}C spektroskopiyasının ilk inkişaf mərhələlərində bu prinsipdən istifadə olunmurdu. Ona görə də bir tərəfdən rezonans signalın intensivliyi az olurdu, digər tərəfdən isə spektrdə bu qarşılıqlı təsir hesabına multipletlik müşahidə olunurdu. Hidrogenlə olan qarşılıqlı təsirin öldürülməsi nəticəsində həm rezonans signalın intensivliyinin artmasına, həm də spektrdə sinqletlərin alınmasına nail olundu.

Belə bir nəticənin əldə olunması üçün ^{13}C nüvəsinin təyinatı zamanı ^1H nüvələri şüalanmaya uğradılır. Bu şüalanma zamanı nümunədə olan protonların Bolsman paylanması pozulur. Başqa sözlə, enerji səviyyələrində proton rezonansının tam doyma hadisəsi baş verir. Enerji səviyyələri arasında protonların belə bərabər paylanması nəticəsində aşağı enerji səviyyəsində ^{13}C nüvələrinin artıqlığı yaranır. Ona görə də adi Bolsman paylanması ilə müqaisədə, bu halda nüvələrin aşağı enerji səviyyəsində daha çox artıqlığı baş verir. Nəticədə ^{13}C nüvəsinin rezonans signalının intensivliyi artır.

Bu hadisə Nüvə Overhauser effekti (NOE) adlanır və təcrübədə onun qiyməti maksimal olaraq 2.99-a ($\eta=1.99$) bərabər olur (bəzi nüvələr üçün η_{NOE} və η_{INEPT} əmsallarının qiyməti əlavə 7-də verilmişdir). Belə ki, protonun şüalanması zamanı hər bir karbon nüvəsinin signalının sahəsi 2.988 dəfə artır. Bununla yanaşı, qeyd etmək lazımdır ki, molekulda olan bəzi qarşılıqlı təsirlər hesabına NOE-nin qiyməti göstəriləndən aşağı olur.

Protonla olan qarşılıqlı təsirin öldürülməsinin mənfə cəhəti isə signalın sinqletlərdən ibarət olmasıdır. Bu halda C-H spin-spin qarşılıqlı təsiri hesabına olan bütün informasiyalar itirilmiş olur. Göstərilən çatışmamazlığı aradan qaldırmaq üçün təcrübədə başqa üsuldan da istifadə olunur. Bu, protonla olan qarşılıqlı təsirin natamam öldürülməsidir. Natamam öldürülmə zamanı protonu olmayan karbonun signalı sinqletdən, CH qrupunun signalı dubletdən, CH₂ qrupunun signalı tripletdən, CH₃ qrupunun signalı isə kvadrupletdən ibarət olur. Bu prinsipdən istifadə zamanı multipletliyin əmələ gəlməsi, müxtəlif qrupları fərqləndirməyə imkan versə də, C-H qarşılıqlı təsirinə ($J_{\text{C-H}}$) qiymətini götürməyə imkan vermir. Ancaq xüsusi metodikalar işlənilib hazırlanmışdır ki, onların köməyiylə bu təsirin qiymətini ölçmək mümkündür.

¹³C nüvəsinin spektrdə kimyəvi sürüşməsi adətən 250 m.h. oblastında olub, zəif sahədə karbonil, qüvvətli sahədə isə metil qrupunun karbonunun signalı arasında dəyişir.

İlk vaxtlar karbonun kimyəvi sürüşməsi CS₂-ə əsasən aparılsa da, hazırda protonda olduğu kimi tetrametilsilandan (TMS) istifadə olunur.

Qeyd edildiyi kimi NMR signallarının alınmasında deuteriumlu həlledicilərdən istifadə olunur. Aşağıdakı cədvəldə (cədvəl 8) təcrübədə daha çox istifadə olunan həlledicilərin kimyəvi sürüşmələri verilmişdir.

Cədvəl 8. Bəzi deuteriumlu həlledicilərin kimyəvi sürüşmələri.

Həlledici	kimyəvi sürüşmə, δ , m.h.	
	^1H	^{13}C
ağır su (D_2O)	4.79	-
xloroform (CDCl_3)	7.26	77.16
aseton ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)	2.05	29.84; 206.26
dimetilsufoksid ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$)	2.5	39.52
benzol (C_6D_6)	7.16	128.06
asetonitril (CD_3CN)	1.94	1.28; 118.1
metanol (CD_3OH)	3.31	49
tsikloheksan (C_6D_{12})	1.5	26.1
metilənlxid (CD_2Cl_2)	5.2	67.4
dioksan ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}_2$)	3.6	76.9
karbon-4-xlorid (CCl_4)	-	96.0

Üzvi maddələrin ^{13}C kimyəvi sürüşmələrinin ümumi sxemi cədvəl 9-da verilmişdir.

Cədvəl 9. Üzvi maddələrin ^{13}C kimyəvi sürüşmələri

keton- $\text{C}=\text{O}$	230 - 200
aldehyd- $\text{C}=\text{O}$	210 - 185
turşu- $\text{C}=\text{O}$	185 - 170
efir, amid- $\text{C}=\text{O}$	175 - 160
tioketon- $\text{C}=\text{S}$	200 - 190
azometin- $\text{C}=\text{N}-$	160- 145
nitril- CN	125 -115
heteroarom	155 - 145
alken- $\text{C}=\text{C}-$	145 - 105
arom- $\text{C}=\text{C}-$	135 - 110
alkin	95 - 75
dördlü karbon	50 - 28
- $\text{C}-\text{O}-$	85 - 75

-C-N-	75 - 60
-C-S-	70 - 50
-C-hal	75 - 35
-CH-C-	60 - 30
-CH-O-	80 - 65
-CH-N-	75 - 55
-CH-S-	68 - 55
-CH-hal	65 - 35
-CH ₂ -C-	45 - 25
-CH ₂ -O-	70 - 45
-CH ₂ -N-	55 - 45
-CH ₂ -S-	45 - 25
-CH ₂ -hal	40 - 5
H ₃ C-C-	30 - 5
H ₃ C-O-	60 - 48
H ₃ C-N-	45 - 10
H ₃ C-S-	20 - 10
H ₃ C-hal	30 - 5

ppm (TMS) 230 210 190 170 150 130 110 90 70 50 30 10

3.5. Karbon-13 nüvəsilə baş verən spin-spin qarşılıqlı təsirləri

Karbon nüvəsi üç tip spin-spin qarşılıqlı təsirində ola bilər: a) ¹³C nüvələri arasında, b) ¹³C və ¹H nüvələri arasında, c) ¹³C və digər maqnit nüvələri arasında.

¹³C nüvəsinin təbiətdə az yayılması ilə əlaqədar olaraq ¹³C-¹³C nüvələri arasında baş verən spin-spin qarşılıqlı təsiri spektrdə müşahidə olunmur.

C-H qarşılıqlı təsirinin qiymətini müxtəlif yollarla müəyyən etmək mümkündür.

Molekulda spini 1/2 olan başqa maqnit nüvələri (məs. ¹⁹F, ³¹P) iştirak etdikdə isə spektrdə multipletlik müşahidə olunur.

¹J(¹³C-H) spin-spin qarşılıqlı təsirinin qiymətindən istifadə etməklə rabitənin S-xarakteri və molekulun






konformasiyası haqqında fikir söyləmək mümkündür. Məsələn, SP^3 hibridləşməsində iştirak edən karbonun C-H qarşılıqlı təsirinin qiyməti minimal olub $J \sim 125\text{Hs}$, SP hibridləşməsində isə bu qiymət maksimal olub $J \sim 250\text{Hs}$ ətrafındadır. Karbona birləşmiş protonun daha elektromənfə nüvə ilə əvəz olunması, $^1J(^{13}\text{C-H})$ qarşılıqlı təsirinin qiymətini artırır. Ona görə də $^1J(^{13}\text{C-H})$ qarşılıqlı təsirinin qiyməti həm hibridləşmədən, həm də əvəzedicinin növündən asılıdır. $^1J(^{13}\text{C-H})$ qarşılıqlı təsirinin qiymətinin həm hibridləşmənin, həm də elektromənfə əvəzedicinin növlərindən asılılığı cədvəl 10-da verilmişdir:

Cədvəl 10. $^1J(^{13}\text{C-H})$ qarşılıqlı təsirinin qiymətinin həm hibridləşmənin, həm də elektromənfə əvəzedicinin növlərindən asılılığı:

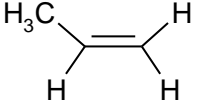
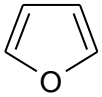
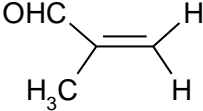
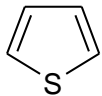
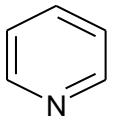
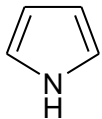
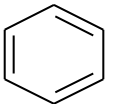
birləşmə	$^1J_{\text{CH,Hs}}$	birləşmə	$^1J_{\text{CH,Hs}}$
$\text{H}_3\text{C-CF}$	149	$\text{H-CH}_2\text{-NO}_2$	146.7
H_2CF_2	184.5	$\text{H-CH-(OCH}_3)_2$	161.8
HCF_3	239.1	$\text{H-CH-(NO}_2)_2$	169.4
$\text{H}_3\text{C-CH}_3$	125	$\text{H-C-(OCH}_3)_3$	186
$\text{H}_2\text{C-O}$	172	$\text{H}_2\text{C=CH}_2$	156.4
H-CN	269	$\text{H}_2\text{C=C=CH}_2$	168.2
$\text{H-CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	125.7	$\text{H}_2\text{C}^*=\text{CHF}$	159.18
$\text{H-CH}_2\text{CHO}$	127	$\text{H}_2\text{C=C}^*\text{HF}$	200.2
$\text{H-CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	130	$\text{ClHC}^*=\text{CH}_2$	198
$\text{H-CH-(CO}_2\text{H)}_2$	132	$\text{ClHC=C}^*\text{H}_2$	162
$\text{H-CH}_2\text{NH}_2$	133	C_2H_2	249
$\text{H-CH}_2\text{CN}$	136.1	$\text{H-C} \equiv \text{C-C}_6\text{H}_5$	251
H-CH- $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	136.6	$\text{H-C} \equiv \text{C-}$ $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	253
$\text{H-CH}_2\text{OH}$	141	$\text{H-C} \equiv \text{C-CH}_2\text{OH}$	248
$\text{H-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	143	$\text{H-C} \equiv \text{C-CH}_3$	248
$\text{H-CH}_2\text{OCH}_3$	140	C_6H_6	156.5

$^2J_{C-H}$ qarşılıqlı təsirinin qiyməti $-10 - +66$ Hz, $^3J_{C-H}$ qarşılıqlı təsirinin qiyməti $0 - +16$ Hz intervallarında dəyişir (cədvəl 11 və 12).

Cədvəl 11. $^2J_{C-H}$ qarşılıqlı təsirinin qiyməti

H_3C-CH_3	- 4·5		- 2·6
$H_3C-CH_2-CH_3$	- 4·3		- 3·5
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$	- 4·4		- 3·0
$H_2C=CH_2$	- 2·4		- 3·7
$H_2C=CH-CH_3$	- 6·8		+ 1·1
$H_3C\equiv CH_3$	+ 49·6		
$H_3C-CH=O$	+ 26·7		
$Cl_3C-CH=O$	+ 46·3		

Cədvəl 12. $^3J_{C-H}$ qarşılıqlı təsirinin qiyməti

	$^3J_{CH_{trans}} = 12.7$		$^3J_{C_2H_4} = 7.0$
	$^3J_{CH_{si\ s}} = 7.6$		$^3J_{C_2H_5} = 6.9$
	$^3J_{CH_{trans}} = 15.2$		$^3J_{C_3H_5} = 6.1$
	$^3J_{CH_{si\ s}} = 9.4$		
	$^3J_{C_2H_4} = 10.0$		$^3J_{C_2H_4} = 6.8$
	$^3J_{C_2H_5} = 5.0$		$^3J_{C_2H_5} = 11.1$
	$^3J_{C_3H_5} = 9.8$		$^3J_{C_3H_5} = 6.6$
	$^3J_{C_2H_4} = 7.5$		$^3J_{CH} = 7.6$
	$^3J_{C_2H_5} = 6.6$		
	$^3J_{C_3H_5} = 7.4$		

Ədəbiyyat

- 1) Breitmeier E, Voelter W. ^{13}C -NMR spectroscopie. Verlag Chemie, Weinheim, 1974
- 2) Breitmaier F., Bauer G. ^{13}C -NMR spectroscopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977
- 3) Levy G, Nelson G. Carbon-13 NMR for Organic Chemists, Wiley-Interscience, New York, 1972
- 4) Wehrli F. W., Wirthlin T. Interpretation of carbon-13 NMR spectra, Heyden, London, 1976

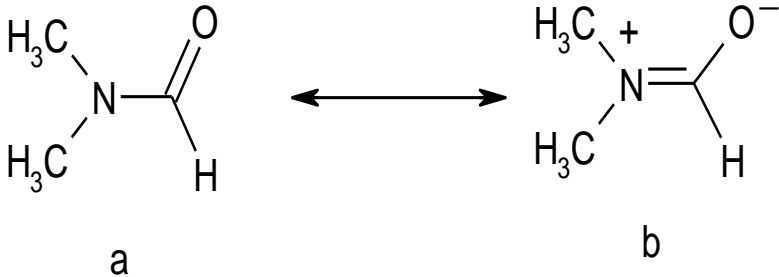
IV BAŞLIQ

NMR SPEKTROSKOPIYASINDA DİNAMİK EFFEKTLƏR

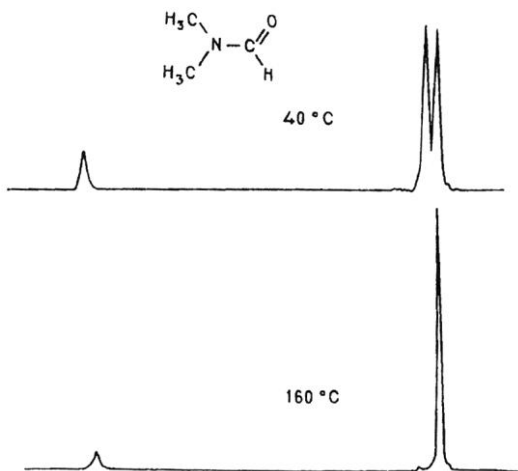
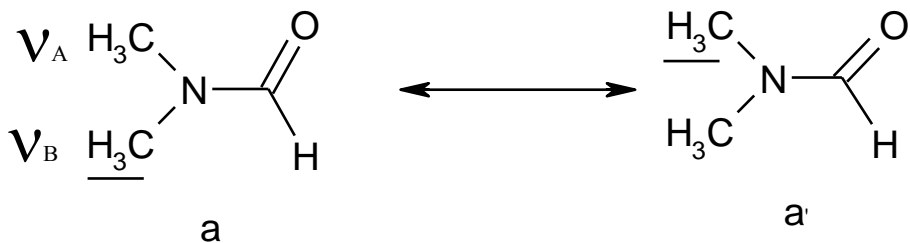
4.1. Müxtəlif larmor tezliklərində protonlar arasında mübadilə

NMR siqnalları xətlərinin forması sistemdə baş verən mübadilə proseslərinə çox həssasdır. Ona görə də bir çox kimyəvi birləşmələrin NMR spektrləri temperaturdan asılıdır. Klassik bir misal üzərində dediklərimizi araşdıraq.

N,N-dimetilformamiddə C-N rabitəsi həm də ikiqat xarakter daşdığından, onun quruluşunu aşağıdakı kimi göstərmək olar:



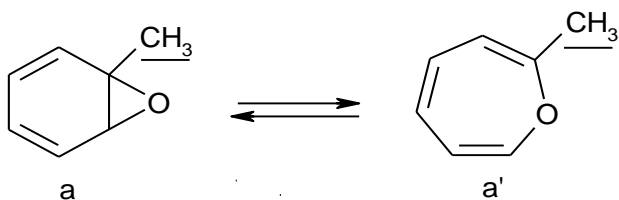
Hər iki metil qrupunun protonları müxtəlif kimyəvi əhatədə olduğuna görə, onların siqnalları iki rezonans tezliyində (ν_A və ν_B) baş verir (şəkil 23).



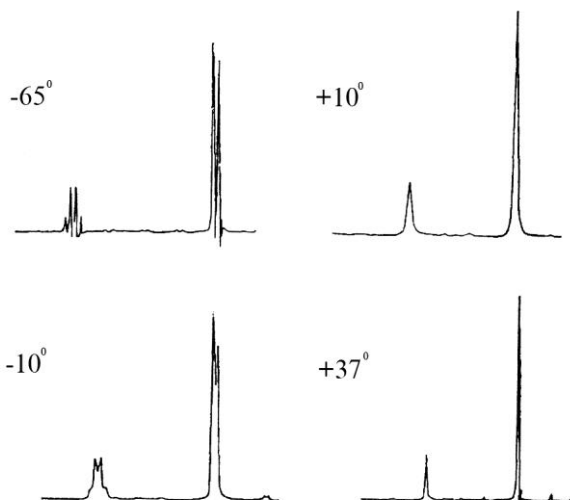
Şəkil 23. N,N-dimetilformamidin müxtəlif temperaturalarda NMR 1H spektrləri.

N-CO rabitəsi ətrafında molekul daxili fırlanma a və a' metil qruplarının molekul daxili mübadiləsinə gətirib çıxarır. Bu mübadilə otaq temperaturunda çox zəif getdiyindən, spektrdə metil qrupunun siqnalı dublet şəklində müşahidə olunur. Temperaturu artıran zaman siqnallar əvvəlcə genişlənməyə başlayır, 120°C-dən yuxarıda isə bir xətdə

cəmlənirlər. Başqa sözlə temperatur artdıqca, metil qruplarını bir-birindən fərqləndirmək mümkün olmur. Belə bir hal (temperaturdan asılılıq) 2-metiloksepinin spektrində də müşahidə olunur. Bu hadisə, birləşmədə olan döner valent izomerləşməsi ilə izah olunur.



Metanolun spektrində də siqnalın temperaturdan asılı olaraq dəyişdiyi müşahidə olunur (şəkil 24).



Şəkil 24. Metanolun ¹H NMR siqnalının temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi

Spektrlərdən -65°C -də AX_3 sistemi üçün multiplet parçalanmanın, $+37^{\circ}\text{C}$ -də isə sinqlet siqnalların əmələ gəldiyi görünür.

Dinamik effektlərin yaranma səbəbi ondan ibarətdir ki, müxtəlif larmor tezlikli maqnit vəziyyətləri arasındakı enerji fərqinin qiyməti çox kiçikdir. Belə kiçik fərqi ölçmək üçün hər bir vəziyyətdə nüvənin yaşama müddəti (τ) kifayət qədər böyük olmalıdır.

$$\tau\delta\nu=(1/2)\pi$$

burada, $\delta\nu$ -iki vəziyyət ($\nu_A-\nu_B$) arasında rezonans tezlikləri fərqi.

τ -kiçik olduqda, spektrdə parçalanma deyil, yalnız sinqlet siqnallar müşahidə olunur.

Temperaturdan asılı olaraq siqnalların formasının dəyişməsinə nəzəri olaraq aşağıdakı tənlikdən də hesablamaq olar.

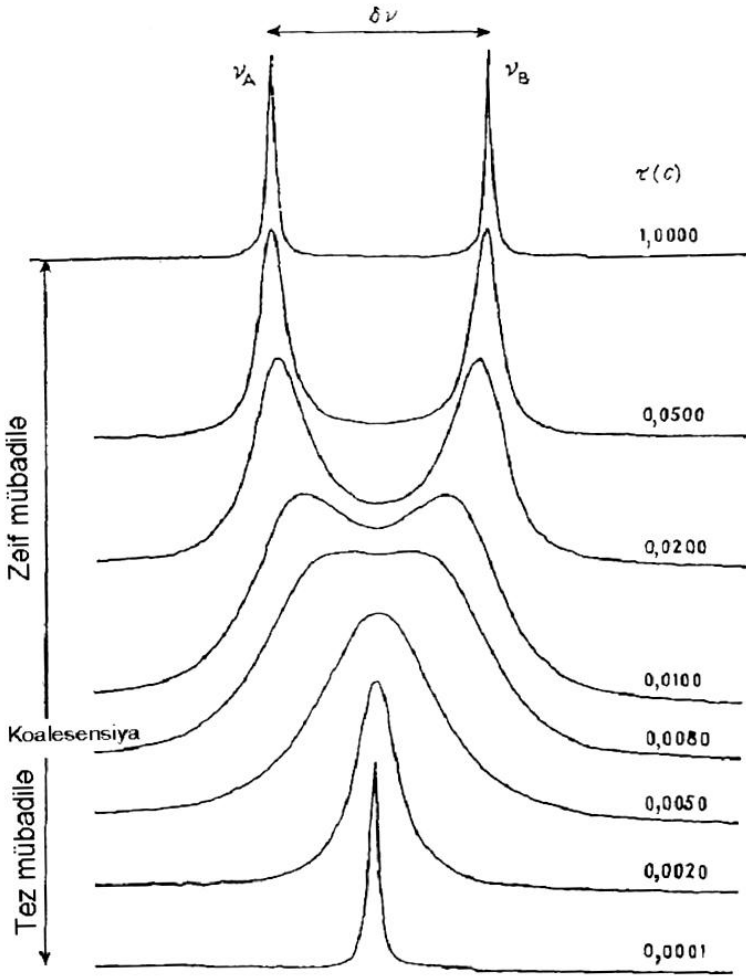
$$g(\nu)=[(1+\tau\pi\Delta)P+QR]/(4\pi^2P^2+Q^2) \quad (7)$$

burada, $g(\nu)$ -xəttin forması, $P=(0.25\Delta^2-\delta\nu^2+0.25\delta\nu^2)\tau+\Delta/4\pi$

$$Q=[-\nu-0.5(P_A-P_B)\delta\nu]\tau;$$

$R=(P_A-P_B)\delta\nu-\nu(1+2\pi\Delta)$; $\tau=\tau_A\tau_B/(\tau_A+\tau_B)$; τ_A, τ_B - a və a' vəziyyətlərində nüvələrin yaşama müddəti; P_A, P_B - a və a' vəziyyətlərində komponentlərin uyğun olaraq mol payı; $\delta\nu=\nu_A-\nu_B$ a və a' vəziyyətlərində nüvələrin rezonans tezliklərinin fərqi; Δ -siqnalın hündürlüyünün tən yarısında xəttin eni; ν -işçi tezlik.

Şəkil 25-də tipik mübadilə prosesi üçün (7) tənliyindən alınmış nəticələr verilmişdir:



Şəkil 25. a və a' vəziyyətləri üçün (7) tənlindən hesablanmış nəzəri spektrlər. $\delta\nu=30H_s$, $P_A= P_B= 0.5$, $\Delta = 1H_s$.

τ -nün müxtəlif qiymətləri üçün müxtəlif formalı xətlər müşahidə olunur. Onun böyük qiymətlərində ayrıca v_{AV} və v_B xətləri görünür. Bu, zəif mübadilə oblastı adlanır. Koalensensiya nöqtəsində iki siqnal bir-birinə qovuşur. Sürətli mübadilə oblastında isə sinqlet siqnal müşahidə olunur.

Dinamik effektə malik proseslərin kinetikasını öyrənmək üçün, zəif mübadilə oblastında δv və Δ -nın qiyməti tapılır. Sonra müxtəlif temperaturalarda nəzəri və təcrübi spektrlərdən alınmış sürət sabitlərinin qiyməti Arrenius tənliyində yerinə qoyulur (8). Arrenius qrafikindən aktivləşmə enerjisi (E_A) və tezlik faktoru (A) müəyyən edilir. Bu zaman hər iki kəmiyyətin temperaturdan asılı olmadığı qəbul edilir. Aktivləşmə entalpiyasını (ΔH), aktivləşmə entropiyasını (ΔS) və sərbəstləşmə enerjisini (ΔG), aşağıdakı tənliklərlə hesablamaq mümkündür:

$$\ln K = -E_A / RT + \ln A \quad (8)$$

$$\text{yaxud } \log K = -E_A / 19.14 + \log A$$

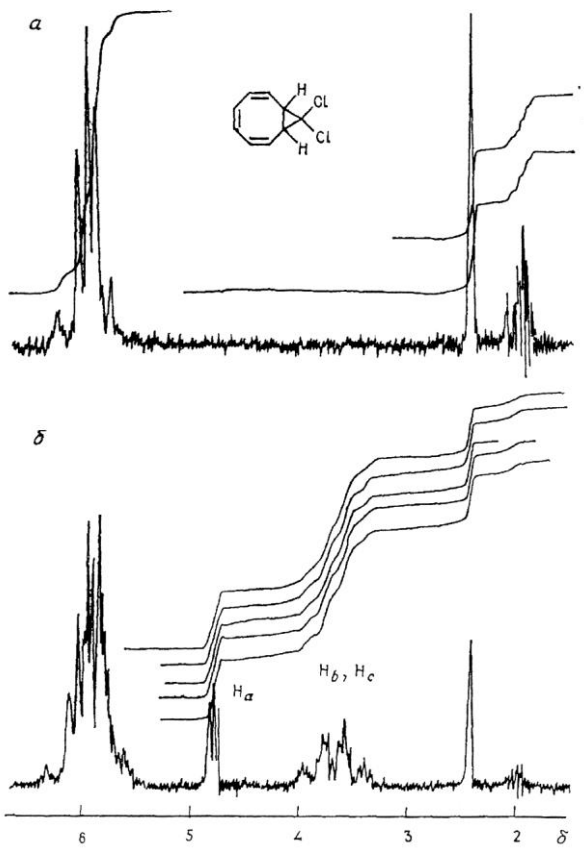
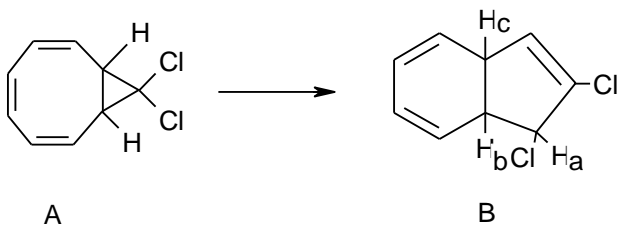
$$\Delta H = E_A - RT \quad (9)$$

$$\Delta S = R [\ln(hA / \chi k_B T) - 1] \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \quad (11)$$

burada, T -müxtəlif temperaturlar, R -universal qaz sabiti, k_B -Bolsman sabiti, h -Plank sabiti, χ -transmissiya koeffisienti olub, adətən vahid qəbul olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, sürət sabitinin qiymətini spektrlərin inteqrallanması metodu ilə də hesablamaq mümkündür. Bu zaman reaksiya zəif sürətli və dönməyən olmalıdır. Şəkil 26-da tsiklooktatetraenlə dixlorkarben adduktunun 1,2-dihidridən törəməsinə çevrilməsinin gedişi göstərilmişdir.



Şəkil 26. asetonitril- d_3 həlledicisində 1H NMR spektri. a-ilkkin maddə; b- $80^{\circ}C$ -də 6 saat qızdırıldıqdan sonra reaksiya qarışığı

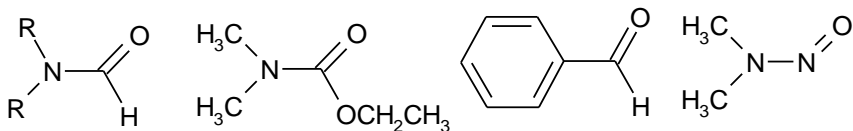
1H NMR spektrindən görüldüyü kimi, reaksiya getdikcə 3.7 və 4.8 m.h oblastlarında H_a , H_b H_c protonlarına uyğun siqnallar müşahidə olunur. Bununla yanaşı 2.4 m.h oblastında üçlü protona uyğun sinqlet siqnalın intensivliyi azalır.

Spektri integrallamaqla A/B nisbətini hesablamaq olur. Bu nisbətin vaxtdan asılılığı bizə reaksiyanın sürət sabitini tapmağa imkan verir. Göstərilən reaksiya üçün $k(80^{\circ}C)=6 \times 10^{-5} s^{-1}$ tapılmışdır.

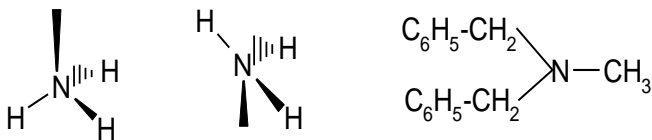
4.2. Üzvi maddələrin daxili dinamikası

Üzvi maddələrin daxili dinamikasına tormozlanmış daxili fırlanma, konfigurasiyanın inversiyası, tsiklin inversiyası, valent tautomeriyası və s. proseslər daxildir.

Tormozlanmış daxili fırlanma. Dimetilformamidə olduğu kimi başqa molekullarda da $D-C=A$ yaxud $D-N=O$ rabitələri ətrafında tormozlanmış daxili fırlanma hərəkəti mövcuddur. Burada, D-azot, aromatik π -sistemləri kimi elektrodonor; A-oksigen, kükürd kimi elektroakseptor qruplardır. Məsələn,



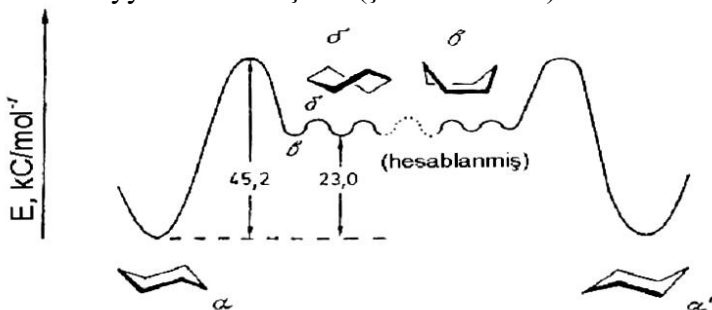
Konfigurasiyanın inversiyası. Konfigurasiyanın inversiyası mikrodalğa spektroskopiyasının köməyi ilə ammoniyak molekulu üçün geniş tədqiq edilmişdir. Belə inversiya dibenzilmetilamidə də mövcuddur:



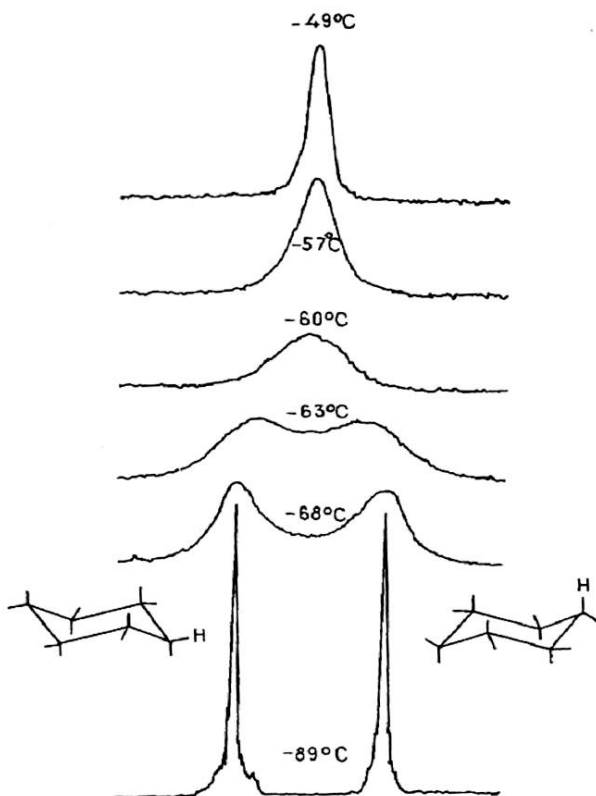
Dibenzilmetilamidə bu proses NMR vasitəsilə tədqiq olunmuşdur.

Tsiklin inversiyası. NMR spektroskopiyası bizim yaddaşımıza doymuş və doymamış tsikllərin konformasiyon mütəhərrikliyi anlayışını da daxil etmişdir.

Təcrübi olaraq tsikloheksan-d11 maddəsinin tədqiqi aparılmış, yuxarı temperaturda sinqletin, -89°C -də isə dubletin alınması müəyyən olunmuşdur (şəkil 27 və 28).



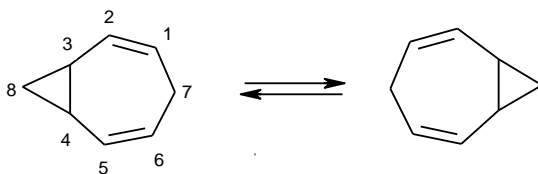
Şəkil 27. Tsikloheksan həlqəsinin enerji diaqramı.



Şəkil 28. Müxtəlif temperaturlarda tsikloheksan-d₁₁ maddəsinin ¹H NMR spektri.

Hazırda müxtəlif doymuş, doymamış tsikillərin konformasiyon mütəhərrikləri öyrənilmiş və öyrənilməkdədir.

Valent tautomeriyası. Valent tautomeriyası, yaxud valent izomeriyası prosesini NMR spektroskopiyası olmadan təsəvvür etmək çox çətindir. Belə bir proses ilk dəfə olaraq NMR metodu vasitəsilə 3,4-homotropilen üçün öyrənilmişdir:



Hazırda bu sahədə də böyük inkişafa nail olunmuşdur.

Ədəbiyyat

- 1) R.S.Drago. Physical Methods in chemistry, London, 1977
- 2) Jacrman L.M., Cotton F.A. Dynamic NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1975
- 3) H.Günter. An İtroduction NMR Spectroscopy, 1980

V BAŞLIQ

NMR-də MÜASİR METODLAR

Kimyəvi maddələrin NMR metodu ilə tədqiqi üçün 200-dən artıq metodikalar işlənib hazırlanmışdır. Bu metodikalara NMR eksperimentləri də deyilir. Hər bir NMR eksperimenti maddələrin quruluşu haqqında çox qiymətli informasiya almağa imkan verir.

Ümumiyyətlə, müasir impulsu NMR-Furye spektrometrlərinin kommersiya qiymətləri çox böyük olsa da, onların tədqiqat imkanları ağılasığılmaz dərəcədə genişdir. Son illər yüksək sahəyə malik spektrometrlərin istehsal edilməsi, onların tətbiq imkanlarını daha da artırmışdır. Belə ki, mürəkkəb quruluşa malik zülali maddələrin stereokimyasının, dinamik effektlərinin öyrənilməsində NMR metodundan geniş istifadə olunur.

NMR tomoqrafiyasının inkişafı tibb elmində də böyük uğurların əldə olunmasına səbəb olmuşdur.

Bir çox xarici ədəbiyyatlarda müasir NMR eksperimentləri haqqında geniş yazılmışdır. Bu kitabda, təcrübədə daha tez-tez istifadə olunan NMR eksperimentləri haqqında informasiyanın verilməsinə cəhd edilmişdir.

5.1. BİRÖLÇÜLÜ NMR EKSPERİMENTLƏRİ

Eksperiment 1*

Standart ^1H NMR spektri

1. Məlumat

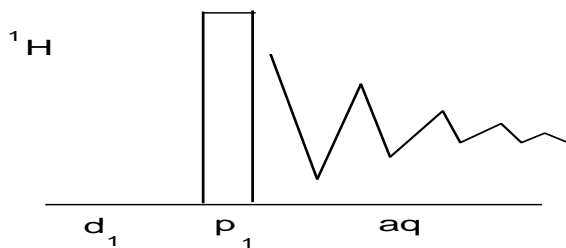
Standart ^1H NMR spektri nümunədə olan protonlara görə quruluş haqqında informasiya almağa köməklik edir. Başqa sözlə, siqnalların intensivliyinin, spin-spin qarşılıqlı təsirinin, kimyəvi sürüşmənin qiyməti maddənin quruluşu haqqında məlumat verir.

2. Ədəbiyyat

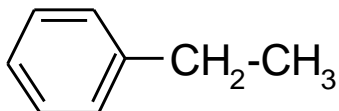
- 1) H.Günter, NMR Spektroskopy, 2nd Edition, Wiley, Chichester, 1995
- 2) K.K.M.Sanders, B.K.Hunter, Modern NMR Spektroskopy, 2nd Edition, Oxford, 1993
- 3) A.E.Derome, Modern NMR Teshniques for Chemistry Research, Pergamon, Oxford, 1987
- 4) H.P.Friebolin, Basic Modern NMR Spektroskopy, Weinheim, 1993

**Qarşıya məqsəd qoyulmadığından eksperimentlərin fizikası üzərində geniş dayanılmamışdır.*

3. Eksperimentin puls sxemi

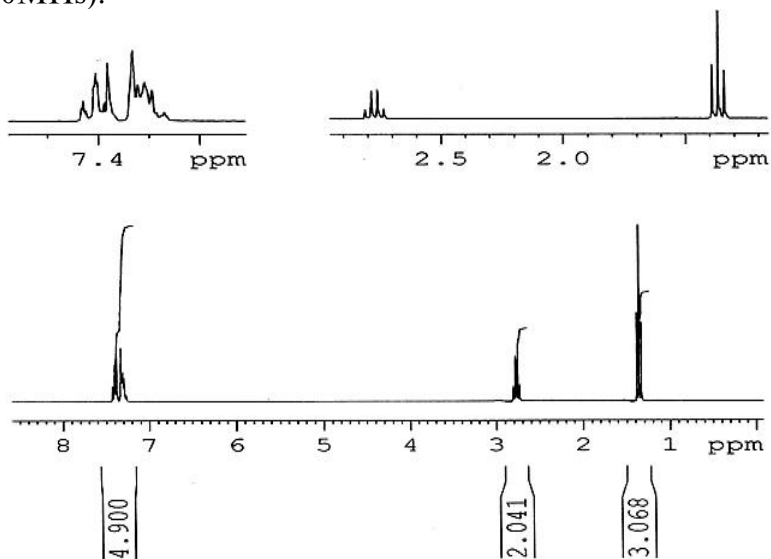


4. Nümunə: CDCl_3 -də 0.1%-li etilbenzol



5. Spektr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur (işı tezlik 300MHs).



Ekspiriment 2

Standart ^{13}C NMR spektri

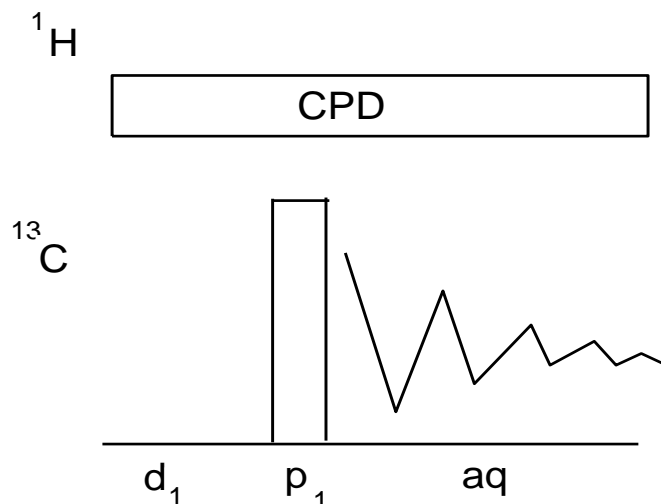
1. Məlumat

Standart ^{13}C NMR spektri proton spin-spin qarşılıqlı təsiri aradan götürülməklə əldə olunmuşdur. Spekrdə olan kimyəvi sürüşmənin qiyməti maddənin quruluşu haqqında məlumat almağa imkan verir.

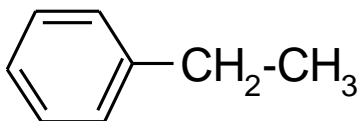
2.Ədəbiyyat

- 1) J.K.M.Sanders, B.K.Hunter, Modern NMR Spektroskopy, 2nd Edition, Oxford, 1993
- 2) H.-O.Kalinowski, S.Berger, S. Braun, Carbon-13 NMR Spektroskopy, Wiley, Chichester, 1988

3.Ekspirimentin puls sxemi

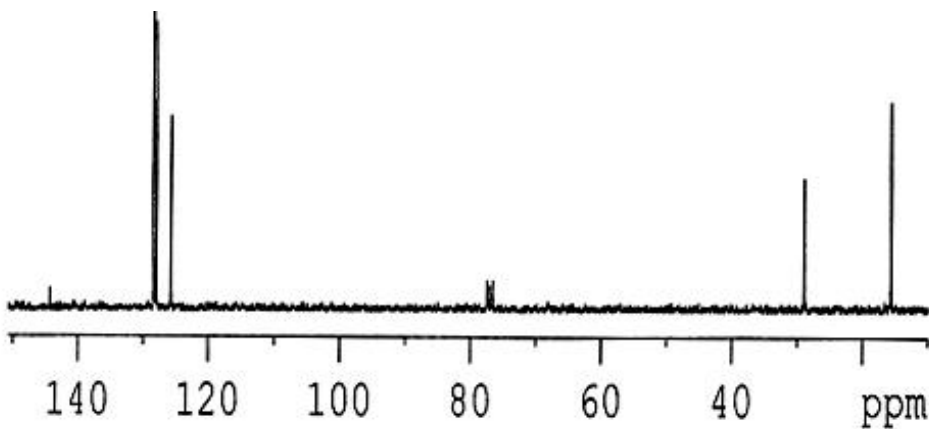


4.Nümunə. CDCl_3 -də 10%-li etilbenzol



5.Spektr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur (işçi tezlik 75MHs).



Eksperiment 3

Homonüvə qarşılıqlı təsirinin öldürülməsi (Homonuclear decoupling)

1. Məlumat

Bu eksperiment maddə quruluşunun öyrənilməsində xüsusi yerə malikdir. Məlumdur ki, nümunədə olan protonların bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olması, spektrdə multipletliyi yaradır.

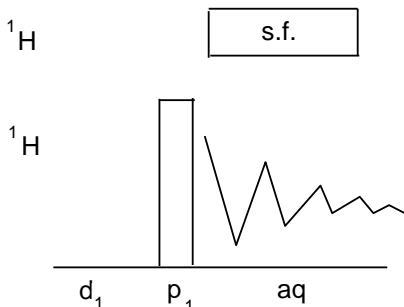
Ancaq çox zaman, mürəkkəb quruluşa malik maddələrdə spin sistemlərinin bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olmasını göstərmək çətinlik yaradır. Bu baxımdan adı çəkilən eksperimentin rolu əvəzəedilməzdir.

Eksperimentin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, hər hansı bir spin sistemi şüalandırılmaya uğradılaraq, onun əhatəsində olan spin sistemlərinin özünü necə aparması müşahidə olunur.

2.Ədəbiyyat

- 1) W.A.Anderson, R.Freeman, J.Chem. Phys. 1962, 37, 85-103
- 2) J.P.Jesson, P.Meakin, G.Kneissel, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 618-620
- 3) M.L.Martin, J.-J.Delpuech, G.J.Martin, Practical NMR spectroscopy, Heyden, London, 1980, 203-206
- 4) J.D.BaldeschWieler, E. W.,Randall, Chem. Rev. 1963, 63, 81-110

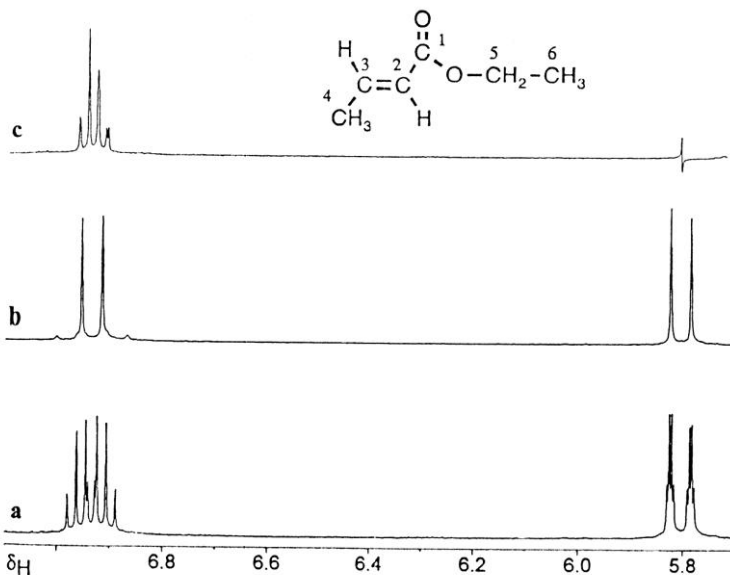
3.Eksperimentin puls sxemi



4.Nümunə. CDCl_3 -də 5%-li etilkrotonat

5.Spektr

AM400 spektrometrində əldə olunmuşdur.



a-etilkrotonatın olefin hissəsinin normal proton spektri; b-metil qrupunun H-4 protonları, c-olefin hissəsinin H-2 protonları şüalandırıldıqdan sonra əldə olunmuş spektrlər.

Ekspiriment 4

1D NOE spektroskopiyası

1. Məlumat

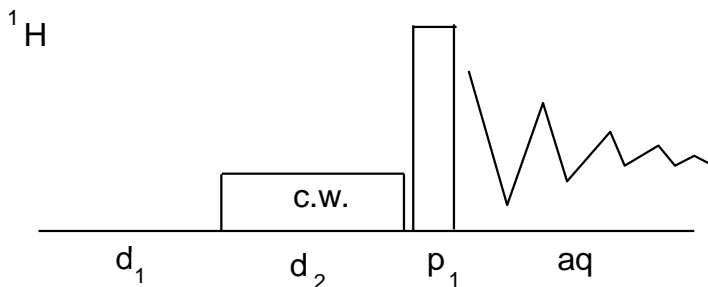
Kitabın əvvəlki hissələrində Nüvə Overhauzer Effekti haqqında məlumat verilmişdir. Bu effekti həm homonüvələr, həm də heteronüvələr arasında müşahidə etmək və 1D NOE eksperimentindən istifadə olunmaqla bir çox stereokimyəvi problemləri həll etmək mümkündür.

Ekspirimentin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, hər hansı bir tezlikdə müşahidə olunan nüvələrin siqnalları şüalandırılan zaman, onunla bağlı olan spin sistemlərinin siqnallarının intensivliyi dəyişir. Bu effekt NOE adlanır və onun dəyişmə intensivliyinin miqdarı hesablanır.

2. Ədəbiyyat

- 1) D.Neuhaus, M.Williamson, The Nuclear Overhauser Effect, VCH, Weinheim, 1989
- 2) J.K.M.Sanders, B.K.Hunter, Modern NMR Spektroskopiya, 2nd Edition, Oxford, 1993

3. Ekspirimentin puls sxemi

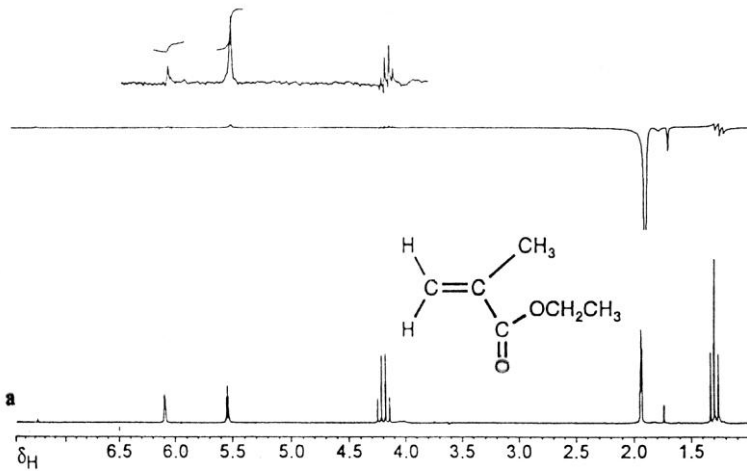


4. Nümunə. CDCL₃-də 5%-li etilmetakrilat

5. Spekr

ARX200 spektrometrində əldə olunmuşdur.

b



a-etilmetakrilatın normal ¹H NMR spektri; b-metil qrupunun protonları şüalandırıldıqdan sonra olefin hissədə baş verən NOE göstərilmişdir.

Göründüyü kimi 5.54 m.h-də sis olefin protonunun inteqral intensivliyi, 6.1 m.h-də trans olefin protonunun inteqral intensivliyindən daha çox artmışdır.

Eksperiment 5

Suyun signalının öldürülməsi (Water Suppression)

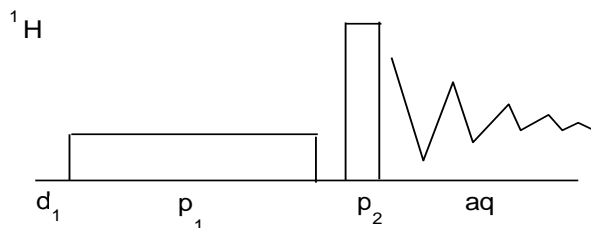
1. Məlumat

Bir çox bioloji və biokimyəvi obyektlərin öyrənilməsində nümunənin adi suda məhlullarından istifadə olunur. NMR lock signalın alınması üçün nümunəyə 10% ağır su-D₂O əlavə edilir. Götürülən suyun signalının intensivliyinin çox olması, nümunənin tədqiq olunmasına maneçilik törədir və bəzi mübadilə proseslərinin getməsinə şərait yaradır. Ona görə də spektrdə suyun signalının öldürülməsinə ehtiyac duyulur.

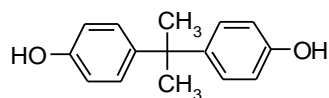
2. Ədəbiyyat

1) M.Gueron, P.Plateu, M.Decorps. Prog. NMR Spectrosc. 1991

3.Eksperimentin puls sxemi

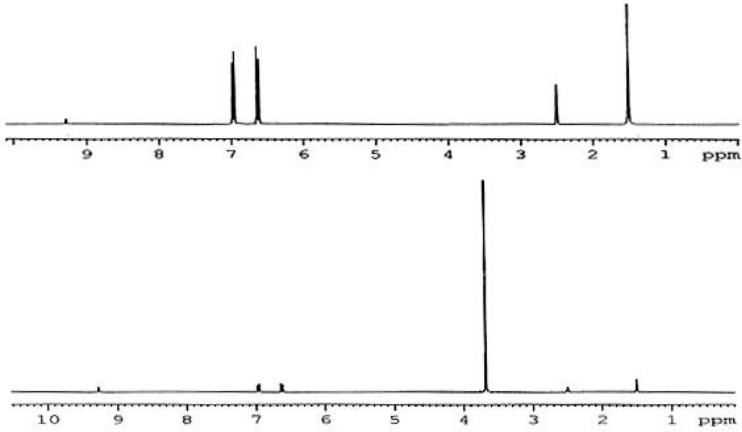


4. Nümunə. DMSO-d₆ -da 10%-li bisfenol



5. Spektr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur.



Aşağıdakı spektrdə 3.72 m.h-də DMSO-D6 mühitində olan suyun siqnalı müşahidə olunur. Yuxarıda isə suyun siqnalı öldürüldükdən sonra spektr verilmişdir.

Ekspiriment 6

Proton spin-spin qarşılıqlı təsirinə natamam öldürülməsi ilə əldə olunan ^{13}C spektri (^1H Off-Resonance Decoupled ^{13}C NMR Spektra)

1. Məlumat

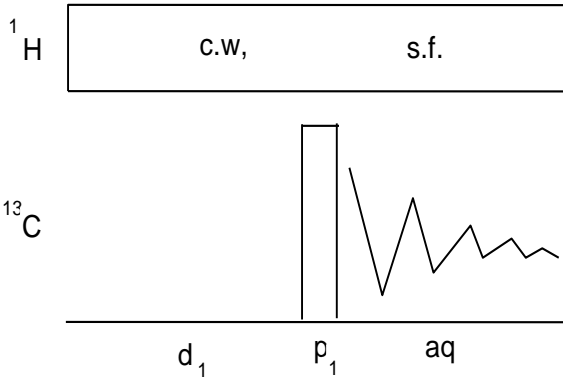
Bu eksperimentdən istifadə etməklə C-H qarşılıqlı təsiri hesabına karbon spektrinin multipletliyini əldə etmək və multipletliyə görə dörd əvəzolunmuş karbonu, CH, CH₂, CH₃ qruplarını bir-birindən fərqləndirmək mümkündür. Belə ki, dörd əvəzolunmuş karbon spektrdə sinqlet, CH qrupu dublet, CH₂ qrupu triplet, CH₃ qrupu isə kvadruplet siqnallardan ibarət olacaqdır.

DEPT, APT, İNEPT və s. eksperimentlərindən də bu cür nəticələrin alındığının şahidi olacağıq.

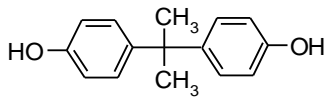
2. Ədəbiyyat

- 1) R.R.Ernst. J. Chem.Phys. 1966, 45, 3845-3861
- 2) M.L.Martin, J.-J. Delpuech, C.J.Martin, Practical NMR spectroscopy, Heyden, London, 1980, ch.6.2
- 3) H.-O. Kalinowski, S.Berger, S. Braun, Carbon-13 NMR Spektroskopiya, Wiley, Chichester, 1988
- 4) R.A.Newmark, J.R.Hill, J.A.Chem.Soc. 1973, 95, 4435-4437

3. Eksperimentin puls sxemi

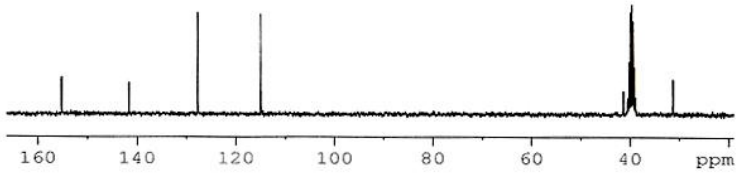
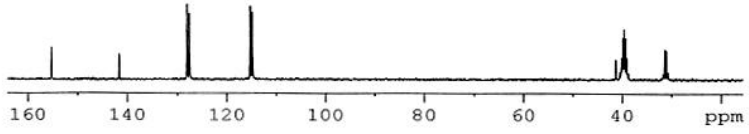
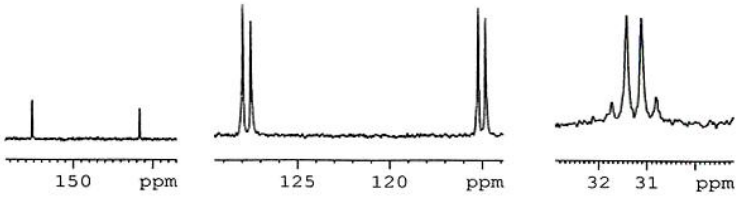


4. Nümunə. DMSO-d6-da 10%-li bisfenol



5. Spektr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur.



Aşağıda normal ^{13}C , ortada Off-Resonance, yukarıda ise büyütülmüş Off-Resonance spektrleri verilmiştir.

Eksperiment 7

C-H qarşılıqlı təsiri nəzərə alınmaqla ^{13}C spektri (The Gated ^1H Decoupling Technique)

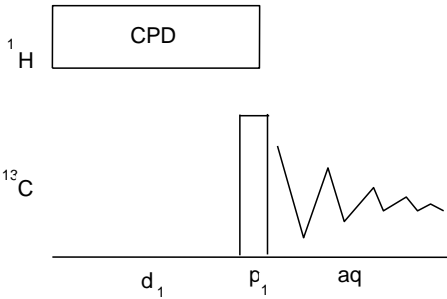
1. Məlumat

Məlum olduğu kimi C-H spin-spin qarşılıqlı təsirinin qiyməti, üzvi maddələrin stereokimyasının öyrənilməsində xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Bundan əvvəlki eksperimentdə C-H qarşılıqlı təsirinin natamam öldürülməsi nəticəsində alınan multipletlik nümayiş etdirilirdi. Bu eksperimentdə isə, yalnız birbaşa C-H deyil, həm də uzaq C-H qarşılıqlı təsirlərindən alınan multipletlik göstərilir. Ona görə də C-H spin-spin qarşılıqlı təsirlərinin qiymətinin bu eksperimentdən götürülməsi doğru hesab olunur.

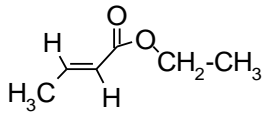
2. Ədəbiyyat

- 1) O.A.Gansow, W.Schittenhelm, J.Am. Chem. Soc. 1971, 93, 4294-4295
- 2) F. W. Wehrli, T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR spectra, Heyden, London, 1978
- 3) M.L.Martin, J.-J. Delpuech, C.J.Martin, Practical NMR spectroscopy, Heyden, London, 1980, ch.6.2
- 4) H.-O.Kalinowski, S.Berger, S.Braun, Carbon-13 NMR Spektroskopie, Wiley, Chichester, 1988

3. Eksperimentin puls sxemi

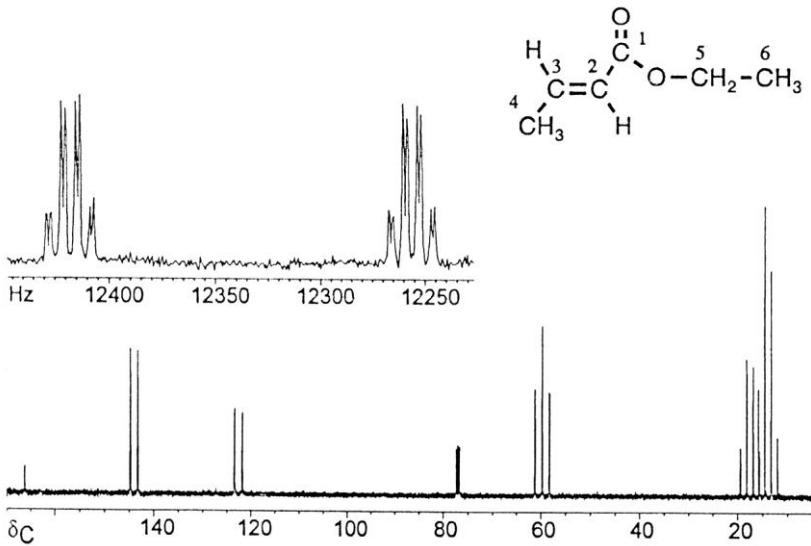


4. Nümunə. CDCl_3 -də 20%-li etilkrotonat



5. Spektr

AM400 spektrometrində əldə olunmuşdur.



Yuxarıda 121 və 124 m.h-də etilkrotonatın C-2 karbon atomunun böyüdülmüş spektri verilmişdir. Bu karbonun siqnalı H-2 protonunun təsirindən dubletə, dublet H-4 protonunun təsirindən kvadrupletə, kvadruplet isə H-3 protonunun təsirindən dubletə parçalanmışdır. Bu parçalanmanın J sabitləri uyğun olaraq 161.7; 6.7 və 1.8 Hz-dir.

Eksperiment 8

Əks keçidli ^1H qarşılıqlı təsiri olmadan ^{13}C spektri (The Inverse Gated ^1H Desoupling Technique)

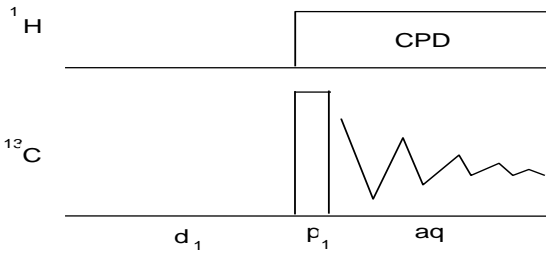
1. Məlumat

Bu eksperimentdən ^{13}C miqdarı analizinin aparılmasında geniş istifadə olunur. Belə ki, bu metodun köməyi ilə alınmış ^{13}C spektrində bütün siqnallar karbonların sayına uyğun intensivliyə malik olduğundan, onları hidrogendə olduğu kimi inteqrallamaq mümkündür. Spektrdə yalnız dörd əvəz olunmuş karbon nüvələrinin intensivliyi fərqlənir. Buna səbəb, spin-qəfəs qarşılıqlı təsirinin (T_1) bu nüvələr üçün böyük olmasıdır. Bu çatışmamazlıq nümunəyə xrom asetil aseton- $\text{Cr}(\text{acac})_3$ əlavə edilməklə aradan qaldırılır. Məlum olduğu kimi bu reagent T_1 -in qiymətini kəskin aşağı salır.

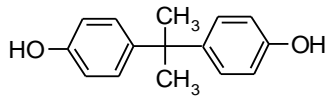
2. Ədəbiyyat

- 1) R.Freman, H.D.W.Hill, R.Kaptein, J.Magn. Reson. 1972, 7, 327-329
- 2) M.LMartin, J. –J. Delpuech, C.J.Martin, Practical NMR spectroscopy, Heyden, London, 1980, ch.6.2
- 3) H.-O. Kalinowski, S.Berger, S. Braun, Carbon-13 NMR Spektroskopiya, Wiley, Chichester, 1988

3. Eksperimentin puls sxemi

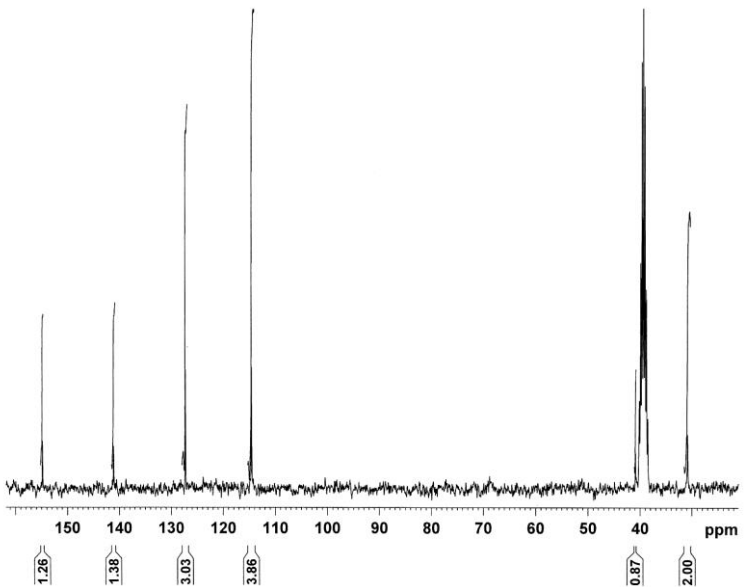


4. Nümunə. CDCl_3 -də 10%-li bisfenol



5. Spekr

AM400 spektrometrində alınmışdır.



Eksperiment 9

Aşağı həssaslı nüvələrin polyarlaşmanın daşınması yolu ilə siqnallarının gücləndirilməsi (İnsensitive Nuclei Enhanced bu Polarisation Transfer - İNEPT+)

1. Məlumat

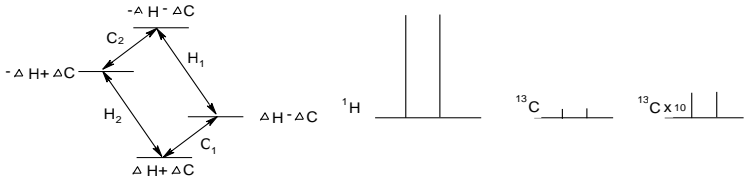
NMR yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik metod olmaqla yanaşı, onun çatışmayan cəhəti həssaslığın aşağı olmasıdır. Bunu nəzərə alaraq elə metodlar işlənib hazırlanır ki, həssaslıq artsın. Baha olmasına baxmayaraq alıcılar tərəfindən daha yüksək gərginliyə malik maqnitlər sifariş olunur. Maqnitlərin gərginliyinin artırılması, NMR siqnallarının intensivliyinin yüksəldilməsi üsullarından birincisidir. Müasir spektrometrlər üçün 21.14T (900MHs) sahə yaradan maqnitlər işlənib hazırlanmışdır. Ancaq bu yolla həssaslığın artırılmasının bir həddi vardır.

Proton yeganə nüvədir ki, nümunənin ən minimal miqdarında belə onun NMR siqnalını almaq mümkündür.

Əksər nüvələri müşahidə etmək üçün isə nümunələrin daha maksimal miqdarı tələb olunur.

Protonun belə bir unikal xassəsinin başqa nüvələrə daşınması aktual məsələ olub, daimi diqqəti cəlb etmişdir. Bu istiqamətdə işlənib hazırlanan metodlardan biri SPT (Selectiv Population Transfer-Məkunlaşmanın Selektiv Daşınması) hesab olunur.

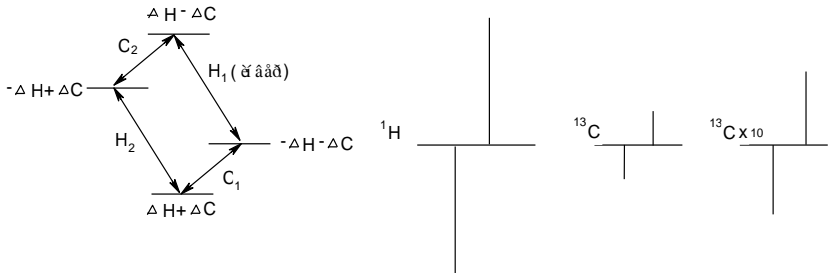
^1H və ^{13}C nüvələrindən ibarət AX sistemini (spini 1/2 olan başqa sistemlər də götürmək olar) götürsək, onların enerji diaqramı və spektrləri şəkil 29-da verildiyi kimi olar.



Şəkil 29. AX sisteminin enerji diaqramı və bu sistem üçün ^1H və ^{13}C spektrləri

İstilik tarazlığı şəraitində Bolsman paylanmasına görə proton məskunlaşması karbondan 4 dəfə yuxarıdır. Uyğun enerji keçidinin fərqi hesablasaq, $2\Delta H$ və $2\Delta C$ olar. Buradan da $\Delta H = 4\Delta C$

İndi təsəvvür edək ki, proton keçidlərindən biri selektiv π -impulsun təsirinə məruz qalmışdır. Şəkil 30-da selektiv şüalanmadan sonra AX sisteminin enerji diaqramı və nüvələrin uyğun olaraq spektrləri verilmişdir.



Şəkil 30. Selektiv şüalanmadan sonra AX sisteminin enerji diaqramı və ^1H və ^{13}C spektrləri.

Bu diaqramın tarazlıq halında olan diaqramdan fərqi ondan ibarətdir ki, ^1H keçidinə görə məskunlaşmanın yeri dəyişmişdir. Bu zaman proton keçidlərinin qiyməti dəyişməmiş, yalnız onlardan birinin

işarəsi dəyişmişdir. Karbon keçidlərinə görə isə fərq C_1 keçidi üçün əvvəl $2\Delta C$ olmuşdursa, indi $2\Delta H + 2\Delta C$; C_2 keçidi üçün bu fərq $-2\Delta H + \Delta C$ olur.

Beləliklə də biz proton məskunlaşma fərqi karbon keçidlərinə gətirərək mövcud olan fərqlərin qiymətini dəyişdik. Bu vəziyyətə gətirilmiş karbon sisteminə $\pi/2$ impulsu ilə təsir etsək intensivliyi $+5$ və -3 olan dublet signal alarıq.

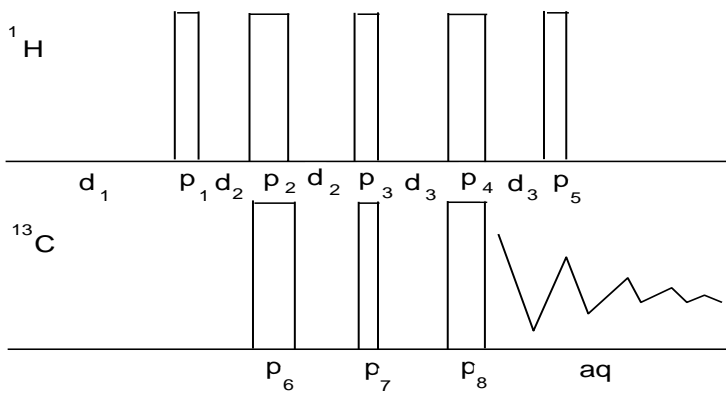
Belə ki, keçidlərdən biri protondan mənfə, digəri isə müsbət qazanc əldə etmiş və selektiv şüalanma olmayan hala nisbətən signalın intensivliyi böyümüşdür.

İzahı verilən prinsip üzrə işlənilib hazırlanmış eksperimentdən biri də İNEPT-dir. C-H qarşılıqlı təsirləri hesabına CH, CH₂ və CH₃ qrupları üçün spektrdə multiplətlik müşahidə olunur.

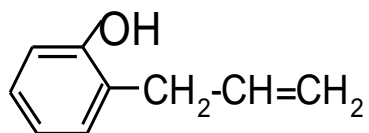
2. Ədəbiyyat

- 1) G.A.Morris, R.Freeman. J.Am.Soc. 1979, 101, 760-762
- 2) D.P.Burum, R.R.Ernst. J.Magn. Reson. 1980, 39, 163-168
- 3) O.W.Sorensen, R.R.Ernst. J.Magn. Reson. 1983, 51, 477-489

3. Eksperimentin puls sxemi

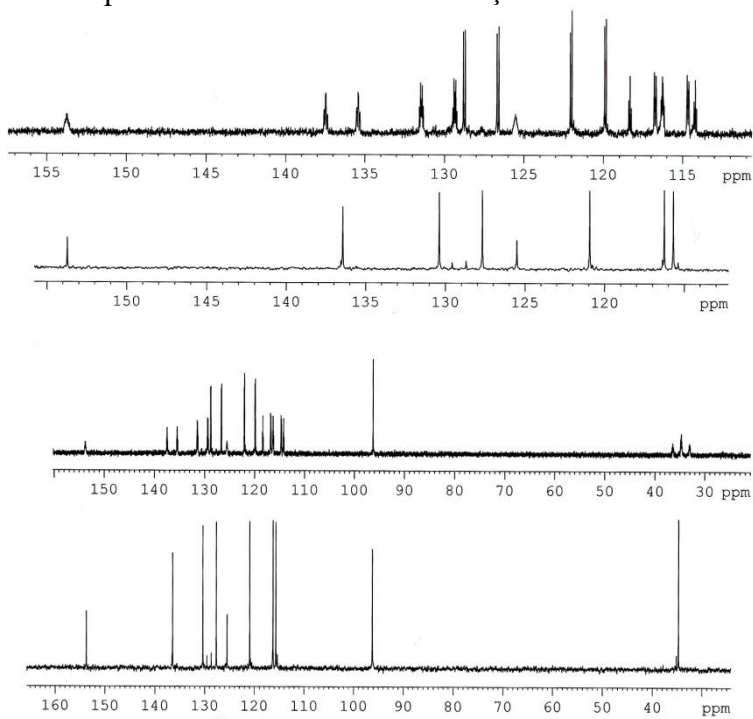


4. Nümunə. CCl_4 -də 10%-li 2-allilfenol



5. Spekr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur.



Eksperiment 10

Polyarlaşmanın daşınması ilə, dəyişilmə olmadan güclənmə (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer – DEPT)

1. Məlumat

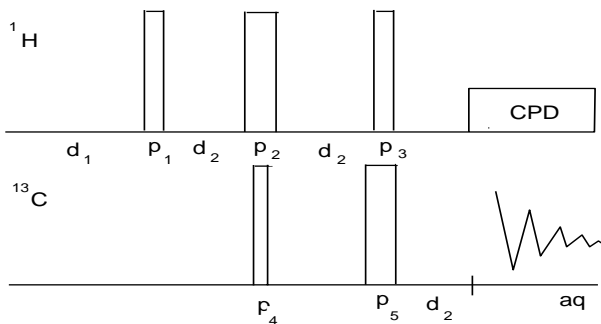
Təcrübədə daha çox istifadə olunan və böyük əhəmiyyət kəsb edən eksperimentlərdən biri də DEPT-dir. Eksperimentin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, nüvələrə onları müxtəlif bucaqlar qədər döndərə bilən impulslarla təsir etməklə dörd əvəzolunmuş karbonu, CH, CH₂, CH₃ qruplarının karbonlarını bir-birindən fərqləndirmək mümkündür. DEPT eksperimentinin üç növündən istifadə olunur: DEPT45, DEPT90 və DEPT135.

Bu eksperimentə alternativ olan başqa metodlar da işlənib hazırlanmışdır (SEFT, APT, PENDANT).

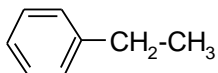
Ədəbiyyat

- 1) M.R.Bendall, D.M.Doddrell, D.T.Pegg. J.Am. Soc. 1981, 103, 4603-4605
- 2) D.M.Doddrell, D.T.Pegg, M.R.Bendall. J. Magn. Reson. 1982, 48, 323-327
- 3) K.V.Schenker, W.V.Philipsborn. J. Magn. Reson. 1986, 66, 219-229

Eksperimentin puls sxemi

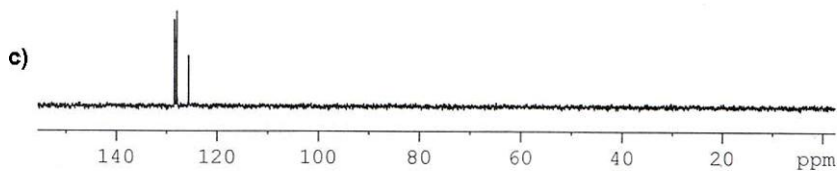
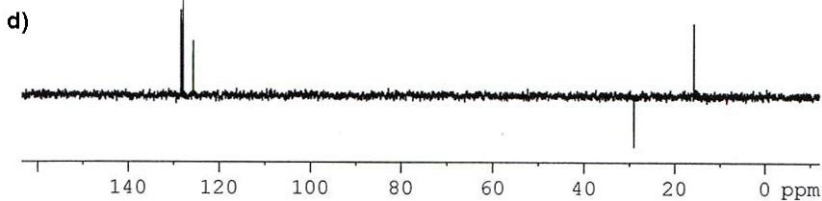


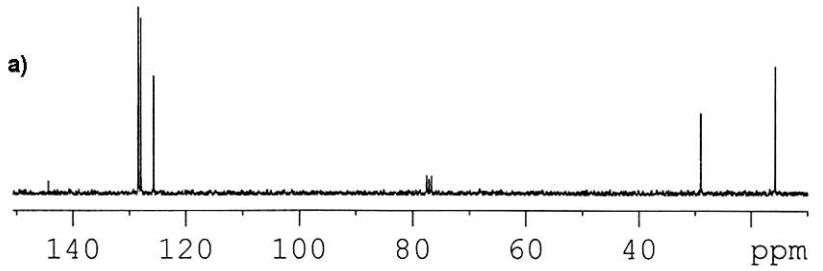
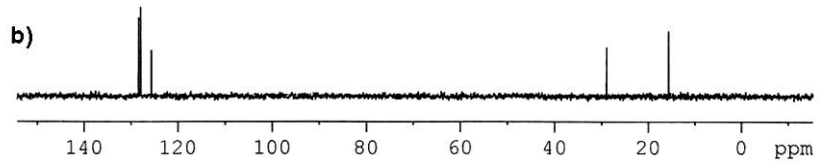
4. Nümunə. CDCl₃-də etilbenzolun 10%-li məhlulu



5. Spekr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur.





a-normal ^{13}C , b-DEPT45, c-DEPT90, d-DEPT135
spektrləri

Eksperiment 11

Təbii miqdarın qeyri-ehtimal selektiv daşınması (Selective Incredible Natural Quantum Transfer Experiment – SELINQUATE)

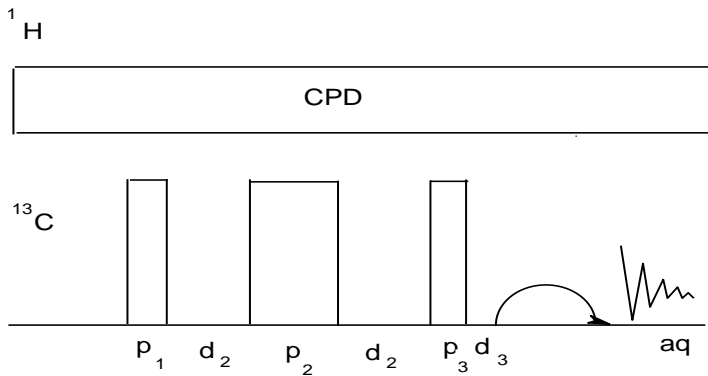
1. Məlumat

NMR eksperimentləri içərisində bu metod ən az həssaslığa malikdir. Eksperiment təbii nümunədə ^{13}C - ^{13}C spin-spin qarşılıqlı təsirlərinin nəzərə alınması üzərində qurulmuşdur.

2. Ədəbiyyat

- 1) S.Berger. Angew. Chem. İnt. Ed. Engl. 1988, 27, 1196-1197
- 2) A.Bax, R.Freeman, S.P.Kempsell. J. Am. Soc. 1980, 102, 4849-4851
- 3) A.Bax, R.Freeman, T.A.Frenkiel, M.H.Levit. J. Magn. Reson. 1981, 43, 478-483
- 4) J.Buddrus, H.Bauer. Angew. Chem. İnt. Ed. Engl. 1987, 26, 625-643

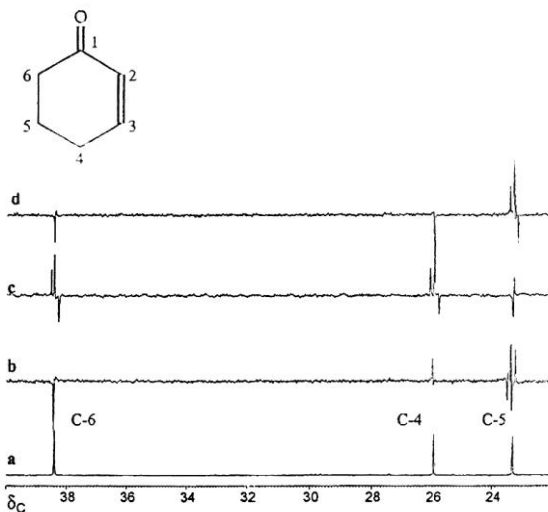
3. Eksperimentin puls sxemi



4. Nümunə. CD_3COCD_3 -də 90%-li 2-tsikloheksanon

5. Spektir

AM400 spektrometrində əldə olunmuşdur.



a-normal ^{13}C spektri. b- C_4 , c- C_5 və d- C_6 karbonları şüalandırıldıqdan sonra əldə olunmuş spektrlər

Eksperiment 12

^{31}P NMR spektri

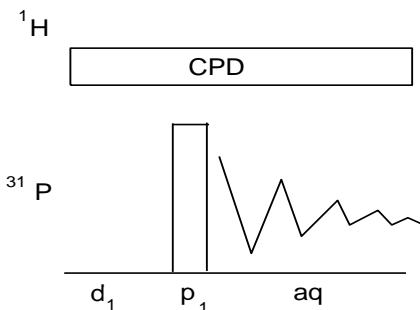
1. Məlumat

Spini 1/2 olan ^{31}P izotopu təbiətdə 100% miqdarında yayılmışdır. Standart kimi 85%-li H_3PO_4 -dən istifadə olunur.

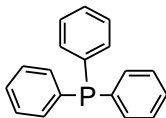
2. Ədəbiyyat

- 1) S.Berger, S.Braun, H.-O.Kalinowski. NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen. Stuttgart, 1992
- 2) C.Brevard, J.P.Kintzinger. NMR and the periodic Table. Academic Press, London, 1978, 107-128

3. Eksperimentin puls sxemi

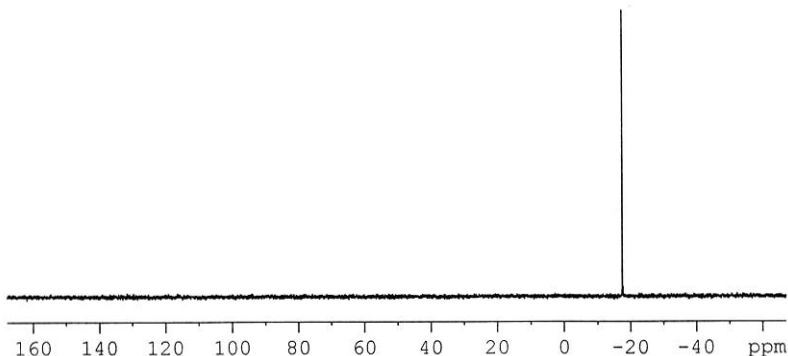


4. Nümunə. Aseton- d_6 -da 10%-li trifenilfosfin.



5. Spekr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur (işçi tezlik -121.49MHs).



Eksperiment 13

¹⁵N NMR spektri

1. Məlumat

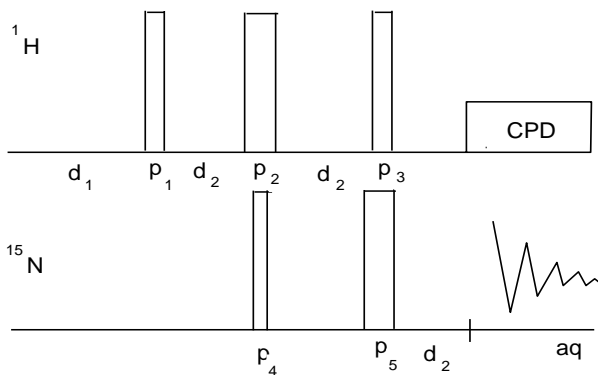
Müasir impulsu NMR-Furye spektrometrləri təbii miqdarı çox az olan heteronüvələri belə təyin etmə imkanlarına malikdir. Belə nüvələrdən biri, spini 1/2 olan və təbiətdə 0.37% miqdarında yayılmış ¹⁵N izotopudur. Bu eksperimentin çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, ¹⁵N spektrinin əldə olunması üçün nümunənin tələb olunan minimal qatılığı 90%-dən aşağı olmamalıdır. ¹⁵N nüvəsinin təyində standart kimi Me-NO₂-dən istifadə olunur.

2. Ədəbiyyat

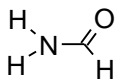
- 1) G.A.Morris. J. Am. Soc. 1980, 102, 428-429
- 2) W.Witanowski, L.Stefaniak, G.A. Webb. Annu. Rep.NMR Spectrosc. 1993, 25, 1-480

- 3) S.Berger, S.Braun, H.-O.Kalinowski. NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen. Stuttgart, 1992
 4) W.V.Philipsborn, R.Müller. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 383-413

3. Eksperimentin puls sxemi

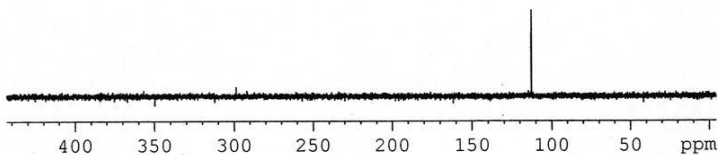


4. Nümunə. 90%-li formamid



Spektr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur (işçi tezlik-30MHs).



Eksperiment 14

^{29}Si NMR spektri

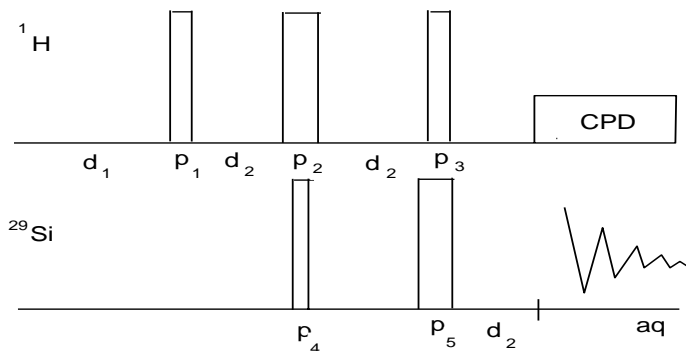
1. Məlumat

Spini 1/2 olan ^{29}Si izotopu təbiətdə 4.7% miqdarında yayılmışdır.

2. Ədəbiyyat

- 1) T.A.Blinka, B.J.Helmer, R.West. Adv. Organomet. Chem. 1984, 23, 193-218
- 2) H.Marsman. NMR-Basik and Progress 1981, 17, 65-235
- 3) E.A. Williams. Annu. Rep. NMR Spectrosc. 1982, 15, 235-289
- 4) J.Schraml. Prog. NMR Spectrosc. 1990, 22, 289-348
- 5) R. Wagner and S.Berger. Phosphorus, sulfur, silicon and Rel. Elements 1994, 91, 213-218

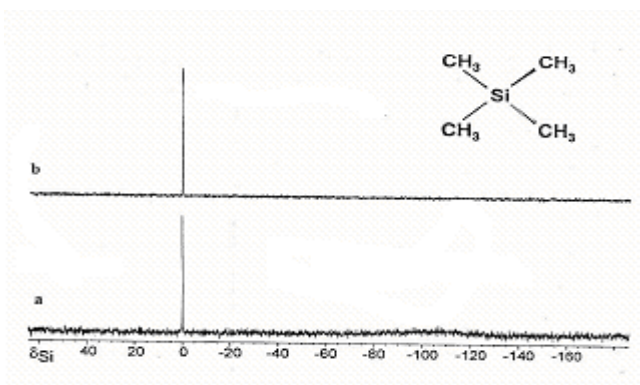
3. Eksperimentin puls sxemi



4. Nümunə. CDCl_3 -də 50%-li TMS

5. Spekr

AM400 spektrometrində əldə olunmuşdur (işçi tezlik 79.44 MHz).



Eksperiment 15

^{119}Sn NMR spektri

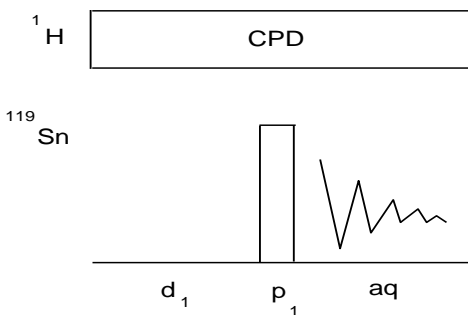
1. Məlumat

Spini 1/2 olan ^{119}Sn izotopu təbiətdə 8.6%, digər ^{117}Sn izotopu isə 7.6% miqdarında yayılmışdır.

2. Ədəbiyyat

- 1) B. Wrackmeyer. Chem. Br. 1990, 26, 48-51
- 2) Wrackmeyer. Ann. Rep. NMR Spectrosc. 1985, 16, 73-186

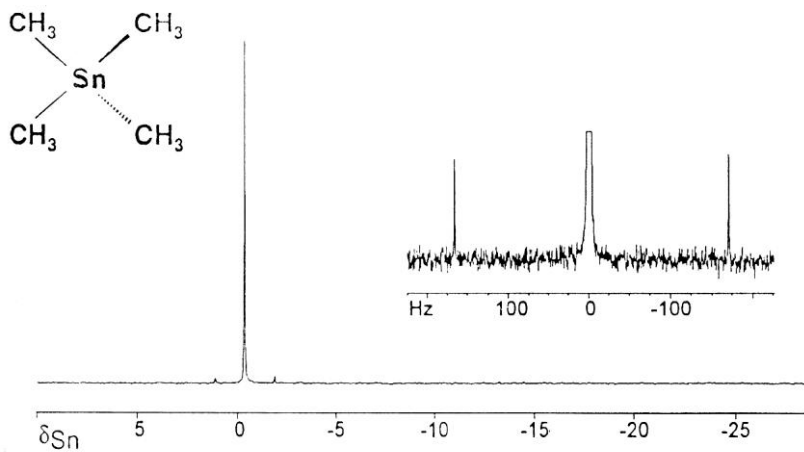
3. Eksperimentin puls sxemi



Nümunə. CDCl_3 -də 50%-li $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$

Spektr

ARX300 spektrometrində əldə olunmuşdur (işçi tezlik - 111.9MHz).



Eksperiment 16

^2H NMR spektri

1. Məlumat

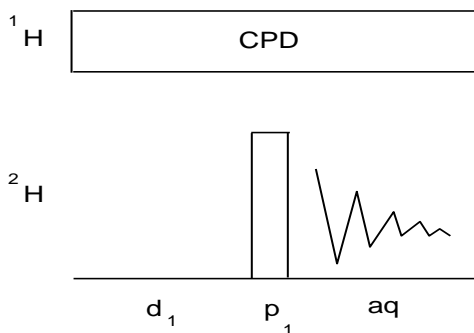
Məlum olduğu kimi spini $1/2$ -dən fərqli olan nüvələr kvadrupol momentə malik olduğundan, onların təyini zamanı spektrdə NMR signalın enlənməsi müşahidə olunur. Bu cür nüvələr köhnə nəsil spektrometrlərdə tədqiqat obyektinə ola bilmirdi. İmpulsu NMR-Furje spektrometrləri bu üstünlüyü də özündə əks etdirmişdir.

Belə nüvələrdən biri spini $J=1$ olan və təbiətdə 0.015% miqdarında yayılmış ^2H izotopudur.

2. Ədəbiyyat

- 1) C.Brevard, J.P.Kintzinger. NMR and the periodic Table. Academic Press, London, 1978, 107-128
- 2) J.W.Akitt. Multinuclear NMR. Plenum Press, New York, 1987, 171-187
- 3) M.L.Martin. NMR-Basik Principles and Progress, 1991, 23, 1- 62

3. Eksperimentin puls sxemi

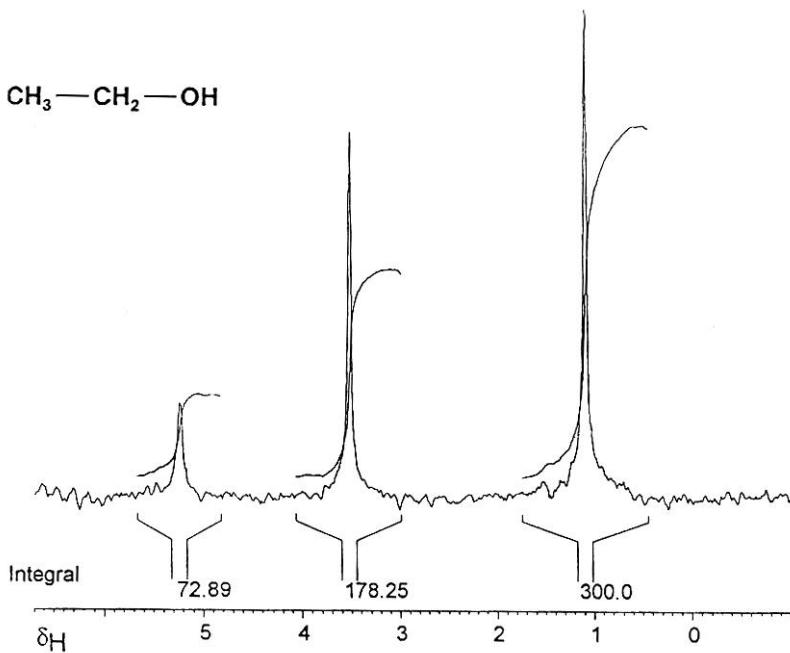
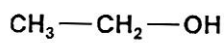


4. Nümunə. Təmiz etanol



5. Spektr

AMX500 spektrometrində əldə olunmuşdur (işı tezlik - 76.77MHs).



Eksperiment 17

^{11}B NMR spektri

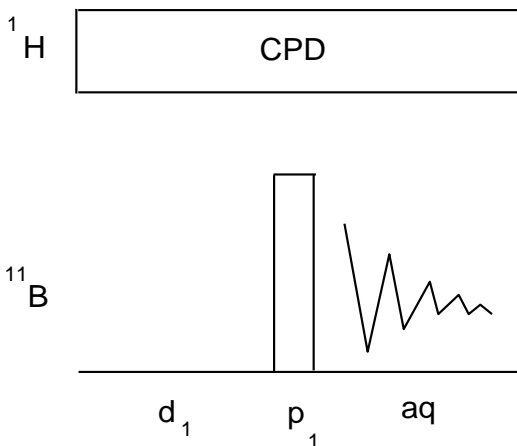
1. Məlumat

Spini $3/2$ olan ^{11}B izotopu təbiətdə 80.42% miqdarında yayılmışdır.

2. Ədəbiyyat

- 1) D.Reed. Chem. Soc. Rev. 1993, 109-116
- 2) Wrackmeyer. Ann. Rep. NMR Spectrosc. 1988, 20, 61-203
- 3) A.R.Siedle. Annu. Rep. NMR Spectrosc. 1988, 20, 205-314

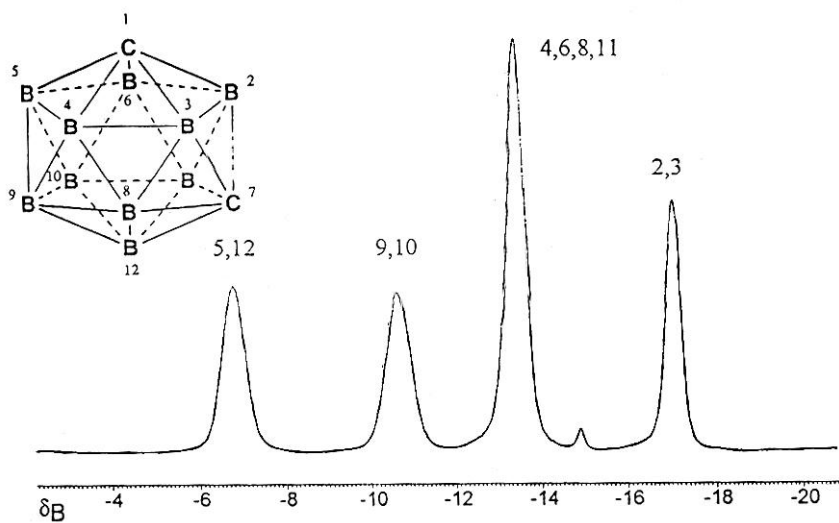
3. Eksperimentin puls sxemi



4. Nümunə. 0.7 ml CDCl_3 -də 100 mg 1.7-dikarbo-closo-dodekabor

5. Spekr

AC300 spektrometrində əldə olunmuşdur (işçi tezlik 96.23MHs).



Eksperiment 18

^{17}O NMR spektri

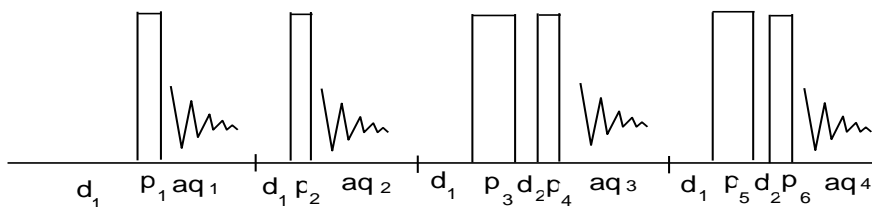
1. Məlumat

Spini $5/2$ olan ^{17}O izotopu təbiətdə 0.037% miqdarında yayılmışdır. ^{17}O nüvəsinin NMR signalının alınması nümunənin 100% -li qatılığında mümkündür.

2. Ədəbiyyat

- 1) P.S.Belton, İ.J.Cox, R.K.Harris. J. Chem. Faraday Trans.2, 1985, 81, 63-75
- 2) S.Berger, S.Braun, H.-O.Kalinowski. NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen. Stuttgart, 1992
- 3) J.P.Kintzinger. NMR-Basik Principles and Projress. 1981, 17, 1-64
- 4) D.W.Boykin. ^{17}O -NMR in Organic Chemistry, Florida, 1991, 1-32

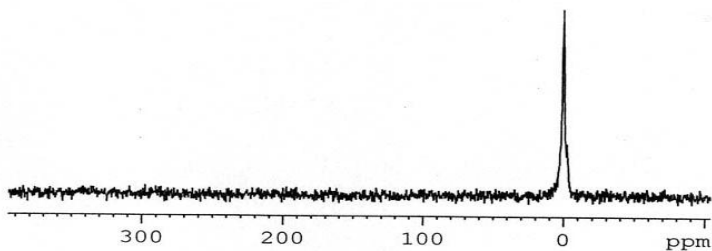
3. Eksperimentin puls sxemi



4. Nümunə. Təmiz su (H_2O)

5. Spektr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur (işçi tezlik 40.69MHz).



5.2. İKİÖLÇÜLÜ NMR EKSPERİMENTLƏRİ

Eksperiment 19

2D J-nəticəli ^1H NMR spektroskopiyası (2D J-Resolved ^1H NMR Spectroscopy)

1. Məlumat

İkiölçülü NMR eksperimentlərinin əsası 1971-ci ildə Ciner tərəfindən qoyulmuşdur.

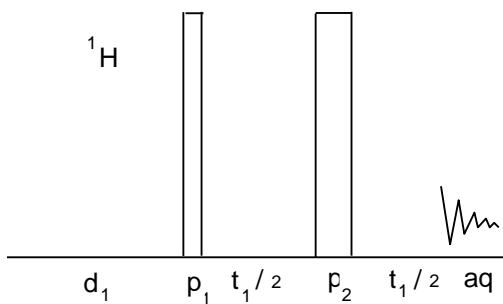
Məlum olduğu kimi normal ^1H NMR spektrindən kimyəvi sürüşmə və spin-spin qarşılıqlı təsirin qiymətlərini asanlıqla götürmək mümkündür. Ancaq bir çox hallarda (molekul daha mürəkkəb quruluşa malik olduqda, fəza amilləri ortaya çıxdıqda) siqnalların multipletliyinin bir-birinə qarışması nəticəsində, bu kəmiyyətlərin qiymətlərini bir ölçülü normal ^1H NMR spektrindən götürmək çətinlik yaradır.

Göstərilən çətinlikləri 2D J-spektroskopiyasının köməyi ilə asanlıqla aradan qaldırmaq mümkün olur. J-spektroskopiyasında F_2 oxunda kimyəvi sürüşmə, F_1 oxunda isə spin-spin qarşılıqlı təsirin qiyməti göstərilir.

2. Ədəbiyyat

- 1) W.P.Aue, J.Karhan, R.R.Ernst. J. Chem. Phys. 1976, 64, 4226-4227
- 2) R.Freeman. A Handbook of NMR, Lonjman, Harlow, 1987, 106-110

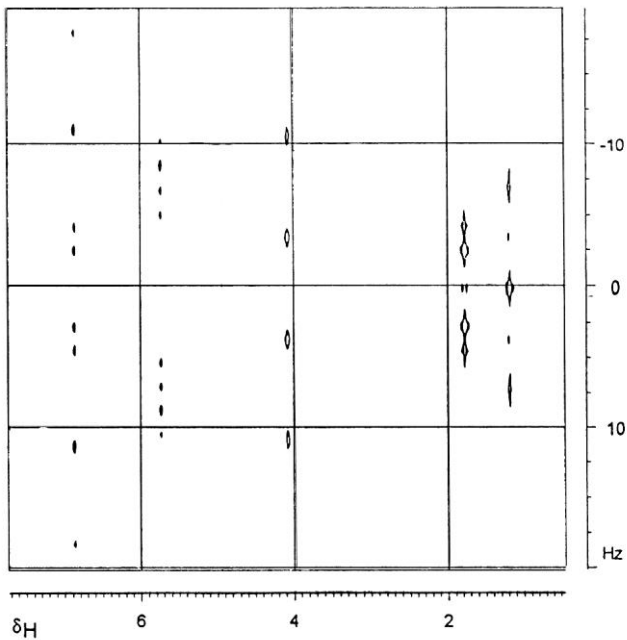
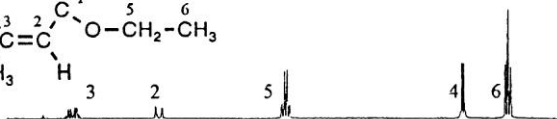
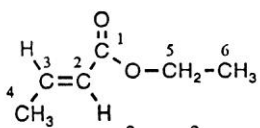
3. Eksperimentin puls sxemi



4. Nümunə. CDCl_3 -də 5%-li etilkrotonat

5. Spektr

ARX200 spektrometrində əldə olunmuşdur.



Eksperiment 20

H,H - COSY spektroskopiyası (Correlation Spectroscopy)

1. Məlumat

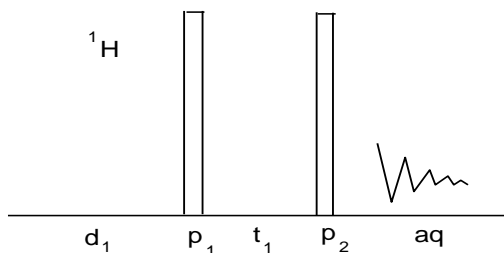
Bu eksperimentdə normal ^1H NMR spektrlərinin bir-birilə korrelyasiyası aparılır. Spektrdə diaqonal piki tamamlayan cross-peak (çarpaz pik) o zaman müşahidə olunur ki, protonlar arasında spin-spin qarşılıqlı təsiri mövcud olsun. Bu eksperiment 2D spektroskopiyası içərisində ən vaciblərindən biri olub, kimyəvi quruluşların təyin edilməsində əhəmiyyətli rola malikdir.

COSY eksperimentlərinin aşağıdakı növləri vardır: Long-Range COSY, Phase-Sensitive COSY, COSY-45, Double Quantum Filtered COSY.

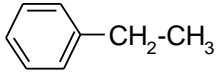
2. Ədəbiyyat

- 1) J.Jeener. Ampere International Summer School, Polje, 1971
- 2) W.P.Aue, E.Bartoholdi, R.R.Ernst. J. Chem. Phys. 1975, 64, 2229-2246

3. Eksperimentin puls sxemi

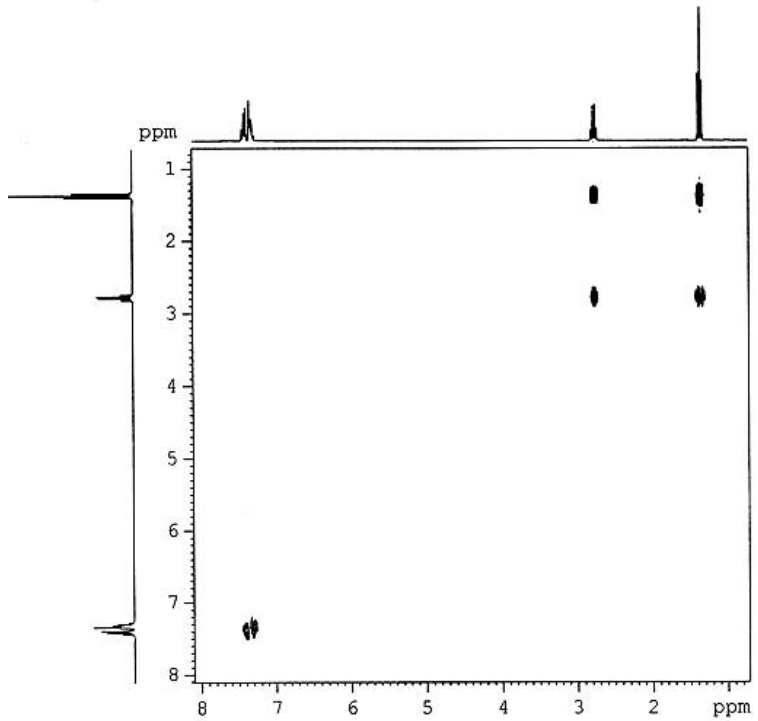


4. Nümunə. CDCl_3 -də 0.1%-li etilbenzol



5. Spektr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur.



Eksperiment 21

HMQC spektroskopiyası (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence)

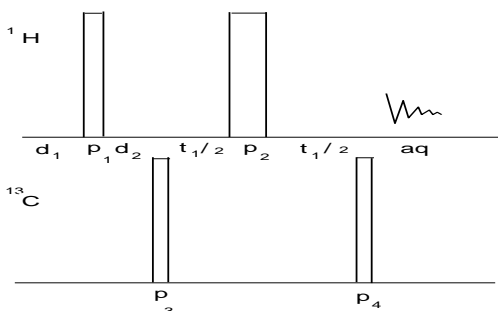
1. Məlumat

Bu eksperimentdə normal ^1H və ^{13}C spektrlərinin bir-birilə korrelyasiyası aparılır. Spektrdə piklər bir-birinə bağlı proton və karbon nüvələri arasında müşahidə olunur. Başqa sözlə, hər bir protonun hansı karbona bağlı olduğunu xarakterizə edir. Eksperiment maddə quruluşunun müəyyən edilməsində xüsusi əhəmiyyətə malikdir.

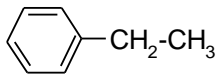
2. Ədəbiyyat

- 1) L.Müller. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 4481-4484
- 2) A.Bax, R.H.Griffey, B.L.Hawkins. J. Magn. Reson. 1983, 55, 301-315
- 3) G.E.Martin, A.S.Zektzer. Two Dimensional NMR Methods, VCH, Weinheim, 1988, 213-221

3. Eksperimentin puls sxemi

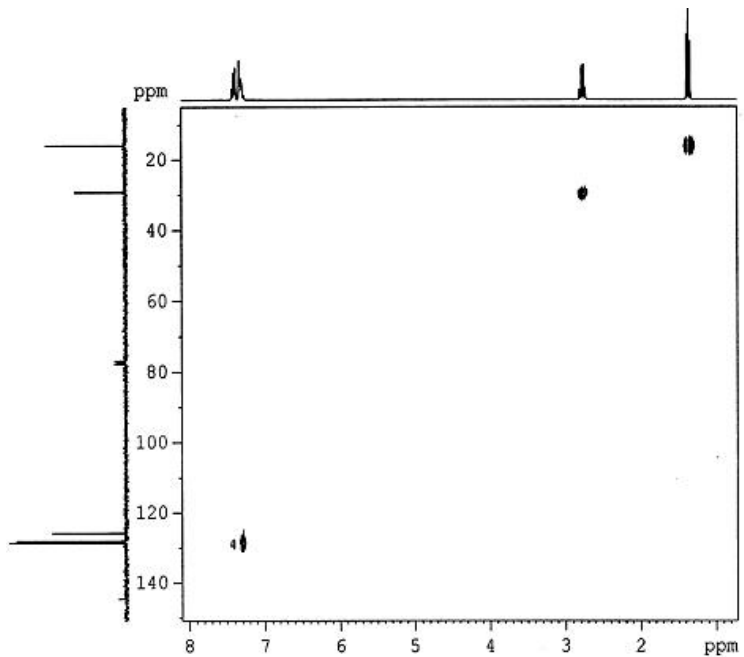


4. Numunə. CDCl_3 -də 10%-li etilbenzol



5. Spektr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur



Eksperiment 22

HMBC spektroskopiyası (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)

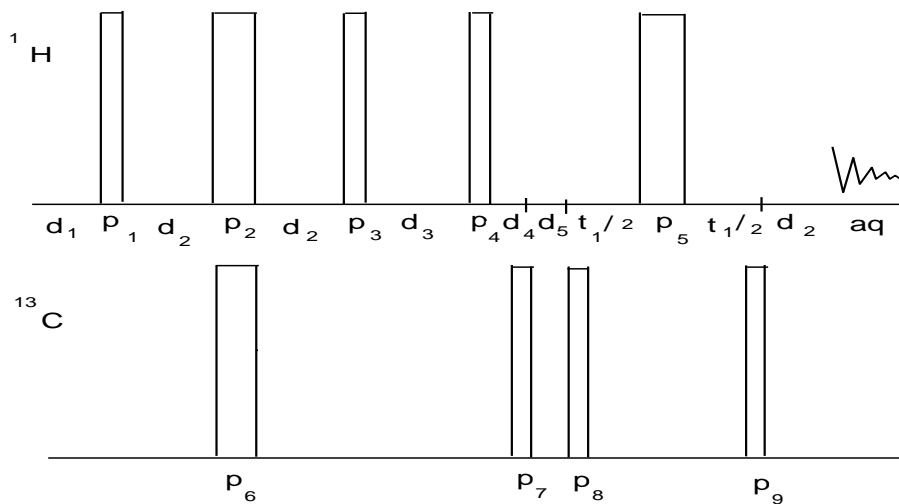
1. Məlumat

HMQC $^1J(\text{CH})$ nüvələrinin bir-birinə korrelyasiyasına əsaslanırdı. HMBC isə daha uzaq H,C korrelyasiyası üzərində qurulmuşdur. Bu eksperimentdə korrelyasiya əsasən $^2J(\text{CH})$, $^3J(\text{CH})$ nüvələri arasında aparılır.

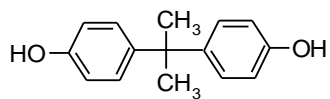
2. Ədəbiyyat

- 1) A.Bax, M.F.Summers. J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 2093-2094
- 2) G.E.Martin, A.S.Zektzer. Two Dimensional NMR Methods, VCH, Weinheim, 1988, 267-273

3. Eksperimentin puls sxemi

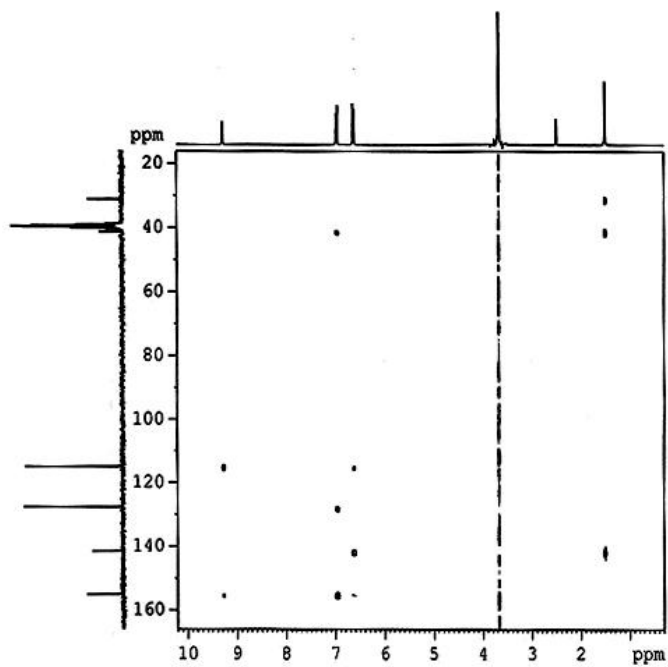


4. Numunə. CDCl₃-də 10%-li bisfenol



5. Spekr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur.



Eksperiment 23

TOCSY spektroskopiyası (Total Correlation Spectroscopy)

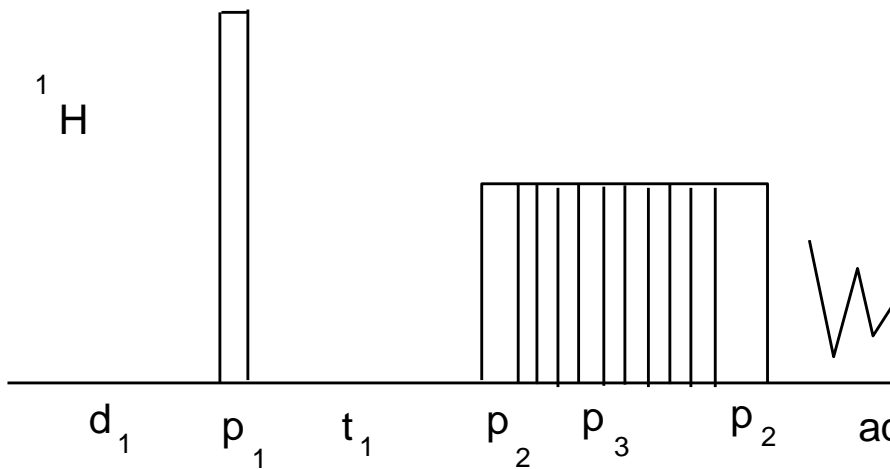
1. Məlumat

COSY-dən fərqli olaraq bu eksperimentdə korrelyasiya bütün hidrogen zənciri üzərində aparılır.

2. Ədəbiyyat

- 1) L.Braunswweiler, R.R.Ernst. J.Magn. Reson. 1983, 53, 521-528
- 2) A.Bax, D.G.Davis. J. Magn. Reson. 1985, 65, 355-360
- 3) G.E.Martin, A.S.Zektzer. Two Dimensional NMR Methods, VCH, Weinheim, 1988, 303-316

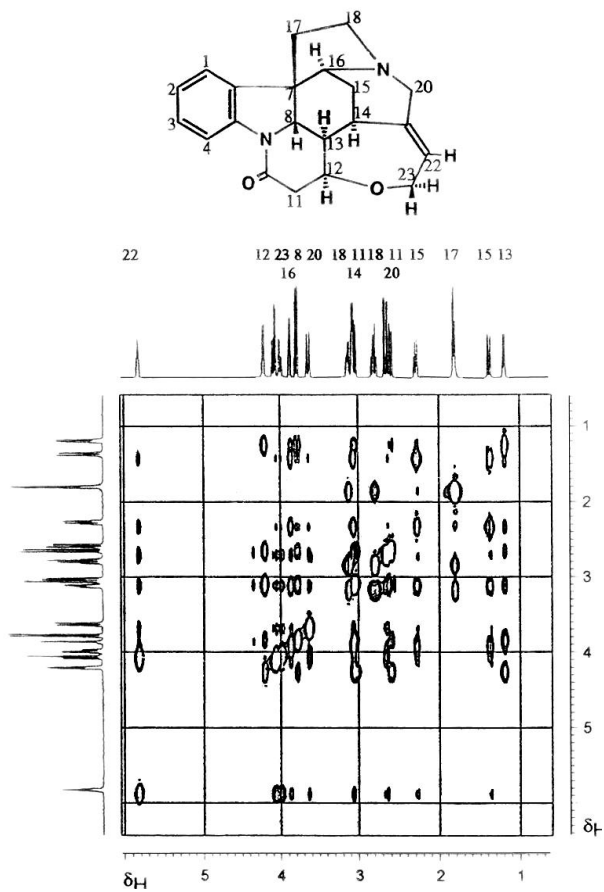
3. Eksperimentin puls sxemi



4. Nümunə. CDCl_3 -də 10%-li striknin

5. Spekr

AMX500 spektrometrində əldə olunmuşdur.



Eksperiment 24

NOESY spektroskopiyası (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy)

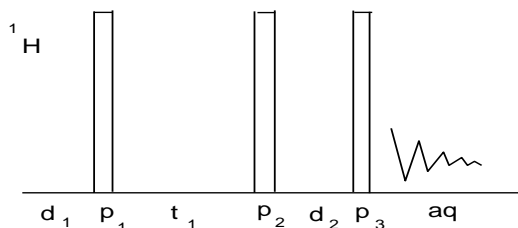
1. Məlumat

1D NOE ilə 4-cü eksperimentdə tanış olmuşuq. Burada həmin eksperimentin ikiölçülü variantı verilmişdir. Üzvi maddələrin stereokimya problemlərinin həll edilməsində bu eksperimentin əvəzi demək olar ki, yoxdur. Eksperiment fəzahəssasdır.

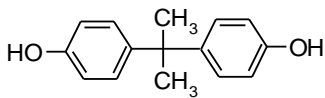
2. Ədəbiyyat

- 1) J.Jeener, B.H.Meier, P.Bachmann, R.R.Ernst. J. Chem. Phys. 1979, 71, 4546-4563
- 2) D.Neuhaus, M.Williamson. The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis, VCH, Weinheim, 1989, 253-305
- 3) D.J.States, R.A.Haberkorn, D.J.Ruben. J. Magn. Reson. 1982, 48, 286-292
- 4) G.Bonhausen, H.Kogler, R.R.Ernst. J. Magn. Reson. 1984, 58, 370-388

3. Eksperimentin puls sxemi

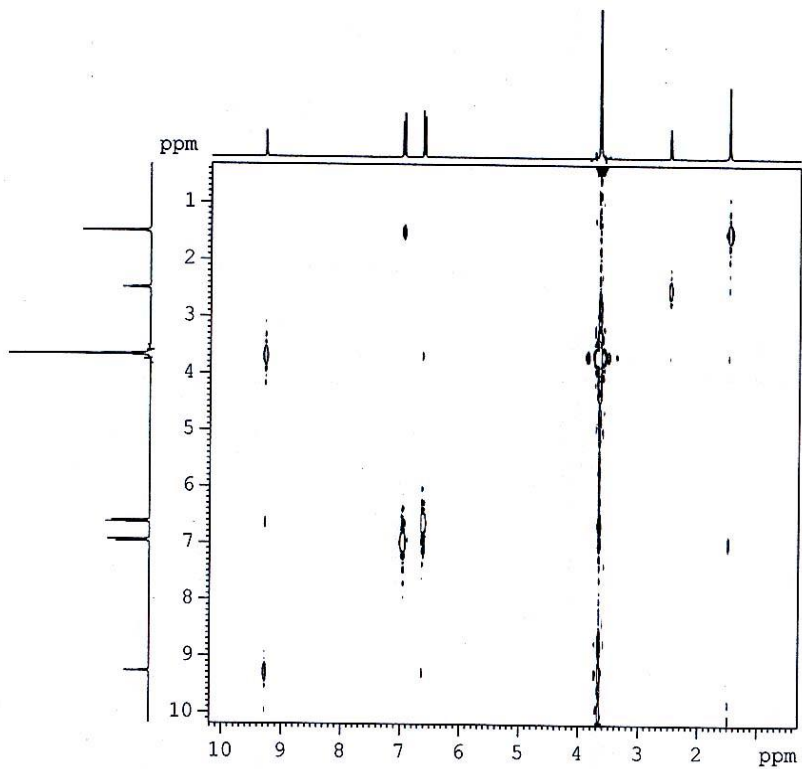


4. Nümunə. DMSO-d6-da 10%-li bisfenol



5. Spektr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur.



Eksperiment 25

ROESY spektroskopiyası (Rotating Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy)

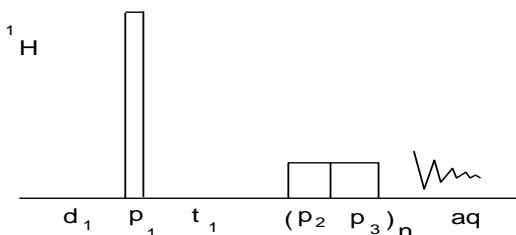
1. Məlumat

NOESY eksperimenti kiçik molekulların stereokimyasının öyrənilməsində əhəmiyyətli rol oynasa da, böyük molekullar (1000-3000) üçün özünü doğrultmur. Böyük molekul kütləyə malik maddələr üçün ROESY eksperimenti daha doğru məlumatlar almağa imkan verir. Bu eksperiment də fazahəssasdır.

2. Ədəbiyyat

- 1) A.Bax, D.G.Davis. J. Magn. Reson. 1985, 63, 207-213
- 2) A.A.Bothner-By, R.L.Stephens, J.M.Lee, C.D.Warren, R. W.Jeanloz. J.Am. Chem. Soc. 1984, 106, 811-813
- 3) T.L.Hwang, A.J.Shaka. J.Am. Chem. Soc. 1992, 114, 3157-3159
- 4) D.Neuhaus, M.Williamson. The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis, VCH, Weinheim, 1989, 312-327

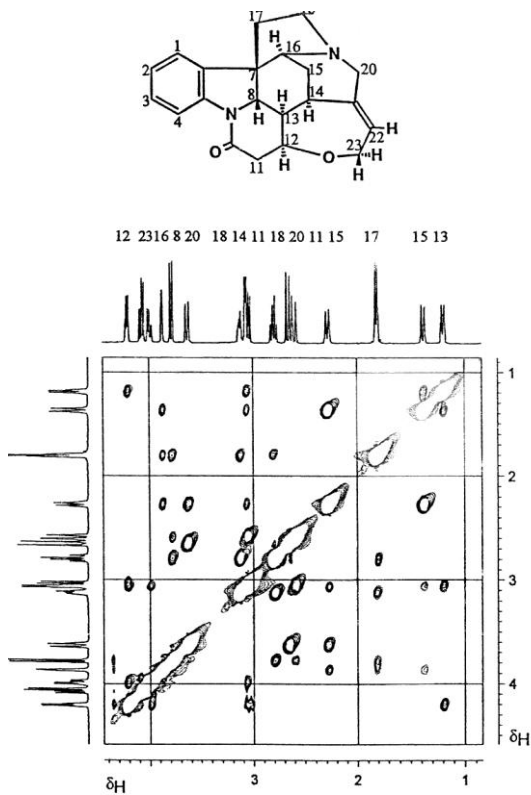
3. Eksperimentin puls sxemi



4. Nümunə. CDCl_3 -də 10%-li striknin

5. Spektr

AMX500 spektrometrində əldə olunmuşdur.



Eksperiment 26

2D İNADEQUATE spektroskopiyası (İncredible Natural Doble Quantum Transfer Experiment)

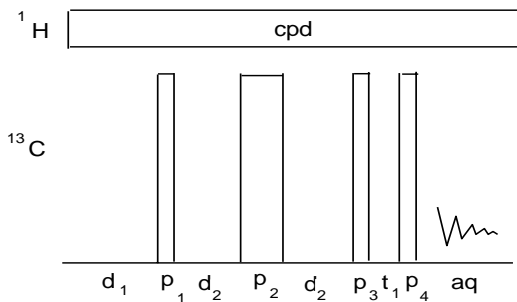
1. Məlumat

Eksperimentin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, korrelyasiya, COSY-də olduğu kimi homonüvələr (^{13}C - ^{13}C) arasında aparılır. Bu eksperiment molekulda bütün karbon zəncirinin ardıcılığını verir. NMR eksperimentləri içərisində İNADEQUATE bir nömrəli hesab olunur. Ancaq bu eksperiment az həssaslığa malik olduğundan təcrübədə geniş tətbiq olunmur. Eksperimentin həssaslığının aşağı olması, hər 10000 molekulda iki ^{13}C nüvəsinin olması ilə əlaqədardır.

2. Ədəbiyyat

- 1) A.Bax, R.Freeman, T.A.Frenkiel. J. Am.Chem. Soc. 1981, 103, 2102-2104
- 2) J.Buddrus, H.Bauer. Angew. Chem. İnt. Ed. Engl. 1987, 26, 625-643
- 3) W.E.Hull, in: W.R.Croasmun, R.M.K.Carlson. Two Dimensional NMR Spectroscopy, VCH, Weinheim, 1994, 353-356

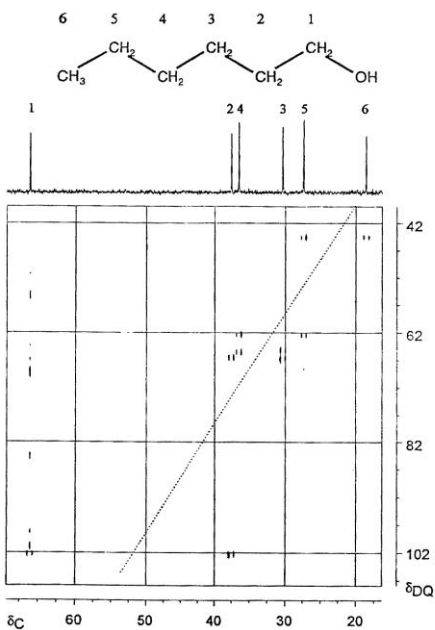
3. Eksperimentin puls sxemi



4. Nümunə. 100%-li heksanol

5. Spekr

AV300 spektrometrində əldə olunmuşdur



Eksperiment 27

EXSY spektroskopiya (EXchange SpektroskopY)

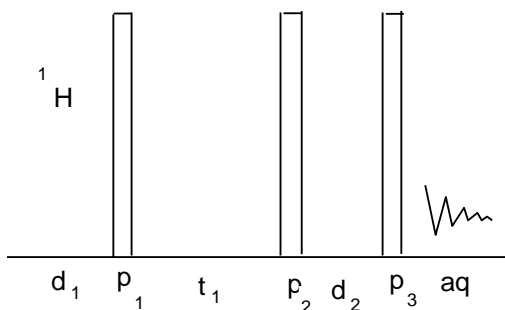
1. Məlumat

Üzvi maddələrin spektrlərində baş verən dinamik effektlərin birölcülü eksperimentlərlə öyrənilməsilə tanış olmuşuq. EXSY, dinamik mübadilə proseslərini öyrənmək üçün tətbiq olunan ikiölcülü NMR eksperimentidir.

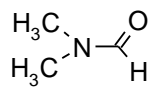
2. Ədəbiyyat

- 1) J.Jeener, B.H.Meier, P.Bachmann, R.R.Ernst. J. Chem. Phys. 1979, 71, 4546-4563
- 2) C.L.Perrin, T.J.Dwyer, Chem. Rev. 1990, 90, 935-967

3. Eksperimentin puls sxemi

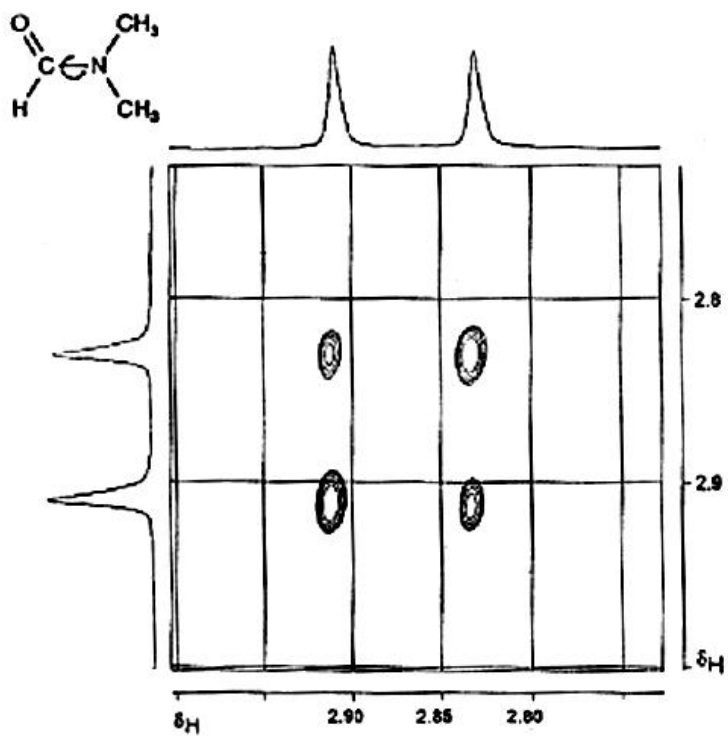


4. Nümunə. $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ -də 5%-li dimetilformamid



5. Spektr

AM400 spektrometrində əldə olunmuşdur.



5.3. ÜÇÖLÇÜLÜ NMR EKSPERİMENTLƏRİ

Maddələrin quruluşlarının müəyyən olunmasında birölçülü, ikiölçülü NMR eksperimentləri ilə yanaşı üçölçülü NMR eksperimentlərindən də istifadə olunur.

Üçölçülü NMR eksperimentlərinə **HMQC-COSY**; **HSQC-TOCSY**; **H,C,P-Correlation** və s misal göstərmək olar. Bu eksperimentlər ikiölçülü NMR eksperimentləri əsasında qurulmuşdur.

Ədəbiyyat

- 1) C.Gresvinger, O.W.Sorensen, R.R.Ernst. J. Magn. Reson. 1989, 84, 14-63
- 2) S. W.Fesik, R.T.Gampe, E.R.P.Zuiderweg. J. Am.Chem. Soc. 1989, 111, 770-772
- 3) B.K.John, D.Plant, S.L.Heald, R.E.Hurd. J. Magn. Reson. 1991, 94, 664-669
- 4) W. Wilker, D.Leibfritz, R.Kerssebaum, W.Bermal. Magn. Reson. Chem.1993, 31, 287-292
- 5) T.Facke, S.Berger, Tetrahedron 1995, 51, 3521-3524
- 6) S.Berger, P.Bast. Magn. Reson. Chem.1993, 31, 1021-1023
- 7) J.P.Marino, H.Schwalbe, C.Anklin, W.Bermal, D.M.Crothers, C.Griesinger. J. Am.Chem. Soc. 1994, 116, 6472-6473

VI BAŞLIQ

NMR-in TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

Əvvəllər belə hesab edilirdi ki, NMR metodu yalnız maddələrin quruluşlarını müəyyən etmək üçün nəzərdə tutulmuşdur. Bu gün isə metodun tətbiq sahələrinin sayı çoxdur.

NMR prinsipləri əsasında işləyən cihazlardan biri maqnit rezonans tomoqrafıdır (MRT). MRT tibb elmində ən effektiv diaqnostika metodlarından biri hesab olunur. Metodun təhlükəsizliyi, alınan təsvirlərin aydınlığı, həm də yüksək ayırdetmə qabiliyyətinin olması diaqnostika proseslərində onun rolunu daha da artırır. Bu metoddan ginekologiyada, mamaçılıqda, onkologiyada və s tibb sahələrində geniş istifadə olunur.

Anadangəlmə travmalar uşaqların ölüm və erkən invalid olmasının əsas səbəblərindəndir. Tədqiqatlar hamiləliyin ilkin və son aylarında aparılır. Bu zaman uşağın mərkəzi sinir sistemi, döş-qəfəs, onurğa sümükləri, dayaq hərəkət aparatı daimi nəzarət altında saxlanılır.

Farmakologiyada, kosmetologiyada, ərzaq məhsullarının nəmişliyinin, yağlılığının təyində, neft kimyasında, ekologiya və digər sahələrdə NMR-in rolu çox böyükdür. Bu sahələrdə əsasən proton maqnit relaksometrlərindən istifadə olunur. Bir çox miqdari analizlər də NMR-in köməyilə həyata keçirilir.

6.1. Neft və neft məhsullarının təyininə NMR ^1H və ^{13}C spektroskopiyası

Neft və neft məhsullarının tərkibinin öyrənilməsində istifadə olunan üsulları dörd yerə bölmək olar: fiziki üsul, kimyəvi üsul, fiziki-kimyəvi və kombine olunmuş üsul. Fiziki üsullara xromatoqrafiya, infraqırmızı, ultrabənövşəyi, kütlə və Nüvə Maqnit Rezonansı metodları daxildir. Bu metodların içərisində impulsu NMR-Furye spektroskopiyası xüsusi əhəmiyyətə malikdir. NMR-Furye spektrometrlərinin bütün üstün cəhətləri və eksperiment aparma imkanları kitabın əvvəlki hissələrində təsvir olunmuşdur. İmpulsu spektrometrlərin texniki imkanları struktur fraqmentində protonun və karbonun paylanması haqqında inanılmış və dəqiq nəticələr əldə etməyə imkan verir.

Bu metoddan istifadə etdikdə element analizinin nəticələri və fraksiyanın orta molekul çəkisinin qiyməti də məlum olmalıdır. Metodun vasitəsilə karbon zəncirində hidrogenin paylanmasını müəyyən etdikdə bir sıra yaxınlaşmalardan istifadə olunur.

Neft məhsullarının NMR ^1H spektrlərində əsasən üç müşahidə oblası müəyyənləşdirilir: aromatik, olefin və alifatik. Alifatik hissə özü üç yerə bölünür. Daha ətraflı cədvəl 13-də verilmişdir.

Cədvəl 13. Neft və neft məhsullarının ^1H spektrlərində müşahidə oblastları.

kimyəvi sürüşmə	İşarə-Lənmə	siqnalların ayırd edilməsi
0.5-1.0	H_γ	aromatik həlqədən γ vəziyyətdə və daha uzaq metil qrupunun protonları. Doymuş birləşmələrin metil qruplarının protonları.
1.0-2.0	H_β	aromatik həlqədən β vəziyyətdə metil və daha uzaq metilen, metin qrupu protonları. Doymuş birləşmələrin metilen və metil qrupu protonları.
2.0-4.0	H_α	aromatik həlqəyə, heteroatoma, karbonil qrupuna α vəziyyətdə birləşmiş qrup protonları.
4.5-6.3	H_{ol} H_{ar}	olefin hissənin protonları. aromatik həlqənin protonları. Fenol hidroksili protonu.
6.3-9.0		

Spesifik həlledicilərdən, kompleksmələcətiricilərdən istifadə etməklə neft fraksiyaları spektrlərini daha da informativ etmək mümkündür.

Neft fraksiyalarının ^{13}C NMR spektrində əsasən aşağıdakı müşahidə oblastları müəyyən olunmuşdur (cədvəl 14).

Cədvəl 14. Neft və neft məhsullarının ^{13}C spektrlərində müşahidə oblastları.

kimyəvi sürüşmə	işarələnmə	siqnalların ayırd edilməsi
7-65	C_{al}	alifatik karbon atomları
108-118	$\text{C}_{\text{aü.oe}}$	efir oksigeninə nəzərən orto vəziyyətdəki üçlü aromatik karbon atomları.
110-130	$\text{C}_{\text{aü}}$	üçlü aromatik karbon atomları.
130-137	$\text{C}_{\text{aə.m}}$	metil əvəzolunmuş aromatik karbon atomları.
137-148	$\text{C}_{\text{aə.al}}$	alkil- və naftil əvəzolunmuş aromatik karbon atomları.
148-170	C_{k}	fenol yaxud efir qrupu ilə əvəz olunmuş aromatik karbon atomları.
170-200		karbonil karbon atomları

Cədvəl 15. Fragment karbon tərkibinin parametrləri

fragment*	diapazon	siqnalların ayırd edilməsi
$\text{C}_{\text{aü}}$	110-130	üçlü aromatik karbon atomları
C_{ad}	118-120	dördlü aromatik karbon atomları
$\text{C}_{\text{b.n}}$	7-17	metilen qrupu ilə əlaqəli metil qrupunun karbon atomları
$\text{C}_{\text{b.i}}$	17-25	metin qrupu yaxud aromatik həlqə ilə əlaqəli metil qrupunun karbon atomları
$\text{C}_{\text{ü}}$		metin qrupunun karbon atomları
$\text{C}_{\text{i+d}}$		ikili və dördlü alifatik karbon atomları
C_{d}	25-65	dördlü alifatik karbon atomları
	17-50	
*	25-50	

$C_b = C_{b.n} + C_{b.i}$		
---------------------------	--	--

NMR vasitəsilə neftdə təyin olunan əsas struktur parametrləri aşağıdakılardır:

Aromatiklik faktoru- f_a ,

$$f_a = [(C/H) - (H_{\alpha}^* / x) - (H_{\beta}^* + H_{\gamma}^*) / y] / (C/H)$$

yaxud

$$f_a = C_{ar} / C$$

$$H_{\alpha}^* = H_{\alpha} / H_c ; \quad H_{\beta}^* = H_{\beta} / H_c$$

$$H_{\gamma}^* = H_{\gamma} / H_c ; \quad H_{ar} = H_{ar} / H_c$$

$$H_c = H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}$$

Aromatik həlqədə əvəzolunma dərəcəsi- σ

$$\sigma = [(H_{\alpha}^* / x) + (O/H)] / [(H_{\alpha}^* / x) + O/H + H_{ar}^*]$$

Aromatik nüvələrin sayı- m_{ar}

$$m_{ar} = 2H_{ar} + 2H_{OH} + 2(H_{\alpha} / x_{or}) - C_{ar} + 2B_{het} / 6C_{ar}^*$$

x-hər molekul üçün hesablanaraq tapılır

Molekulda ümumi həlqələrin sayı- K_0

$$K_0 = 0.5(z - C_{ar}) + D_{het}$$

z-molekulda proton çatışmamazlıq dərəcəsi $z = 2C - H$

Aromatik həlqələrin sayı- K_{ar}

$$K_{ar} = 0.25[C_{ar} - (2 - C_{ar}) m_{ar}] + C_{het}$$

Doymuş həlqələrin sayı- K_{doy}

$$K_{\text{doy}} = K_0 - K_{\text{ar}}$$

Aromatik nüvədə orta əvəzlənmə dərəcəsi- σ_{ar}

$$\sigma_{\text{ar}} = C_{\alpha} / (C_{\alpha} + H_{\text{ar}} + H_{\text{OH}})$$

Üç və dörd əvəzolunmuş aromatik karbon atomlarının miqdarı

$$C_{\text{ad}} = \frac{1 \cdot 02 I_{\text{ad}} - 0 \cdot 04 I_{\text{äö}}}{I_{\text{ad}} + I_{\text{äö}}} C_{\text{ar}}$$

$$C_{\text{äö}} = \frac{1 \cdot 04 I_{\text{ad}} - 0 \cdot 02 I_{\text{äö}}}{I_{\text{ad}} + I_{\text{äö}}} C_{\text{ar}}$$

I_{ad} və $I_{\text{äü}}$ uyğun karbonların inteqral intensivlikləri

Dörd, üç, iki və bir əvəzolunmuş alkil karbon atomlarının miqdarı

$$C_{\text{ö}} = \frac{1 \cdot 04 I_{\text{ö}} - 0 \cdot 034 I_{\text{i+d}}}{I_{\text{ö}} + I_{\text{á}} + I_{\text{i+d}}} (1 - C_{\text{ar}})$$

$$C_{\text{b}} = \frac{1 \cdot 02 I_{\text{á}} - 0 \cdot 006 I_{\text{i+d}}}{I_{\text{ö}} + I_{\text{á}} + I_{\text{i+d}}} (1 - C_{\text{ar}})$$

$$C_{\text{i+d}} = \frac{1 \cdot 04 I_{\text{i+d}} - 0 \cdot 04 I_{\text{ö}} - 0 \cdot 02 I_{\text{á}}}{I_{\text{ö}} + I_{\text{á}} + I_{\text{i+d}}} (1 - C_{\text{ar}})$$

$I_{\text{ü}}$, I_{b} , $I_{\text{i+d}}$ -uyğun karbonların inteqral intensivlikləri.

Fraqment tərkibində buraxılan xətlər aşağıdakı kimi hesablanır.

$$\begin{aligned}\varepsilon(C_{\bar{u}}) &= 0.02C_{\bar{u}} + 0.16C_{i+d} \\ \varepsilon(C_b) &= 0.02C_{\bar{u}} + 0.004C_{i+d} \\ \varepsilon(C_{i+d}) &= 0.02(1 - C_{ar})\end{aligned}$$

Oktan ədədi-mühərrik yanacağı hesab olunan benzinin əsas texniki xassələrindən biridir. Adətən bu göstərici ya benzin qarışığı komponentlərinin kimyəvi tərkibinin nəzərə alınması (aromatik, olefin, parafin karbohidrogenləri), ya da komponentlərin qeyri-additiv əmsalının tapılması ilə hesablanır.

Birinci metod benzin qarışığı komponentlərinin kimyəvi tərkibinin analizinin uzun və çətin, eləcə də dəqiqliyin aşağı olması ilə əlaqədar (+ 5 OƏ vah.) geniş tətbiqini tapmamışdır.

İkinci metodla oktan ədədinin tapılması üçün fiziki-kimyəvi göstəricilərinə görə benzinin individual tərkibinin tapılmasına ehtiyac yaranır.

Benzin qarışığının motor metodu ilə sınağı oktan ədədinin tapılmasının daha çətin üsulu hesab olunur.

Oktan ədədinin təyin olunmasında Nüvə Maqnit Rezonansı ən ekspress metod hesab oluna bilər. NMR vasitəsilə oktan ədədinin tapılması ^1H , ^{13}C spektroskopiyasının köməyi ilə həyata keçirilir.

Neft və neft məhsullarında **olefin karbohidrogenlərinin növünün və miqdarının** öyrənilməsində də NMR metodundan istifadə olunur. Məlumdur ki, neft məhsullarının istismar xassəsi onların kimyəvi tərkibi, xüsusilə də orada olan olefin karbohidrogenlərinin miqdarı ilə sıx əlaqədardır. Olefin karbohidrogenlərinin olması yanacağın stabilliyini aşağı salır. Doymamış karbohidrogenlərin miqdarını tapmaq üçün hidrogenləşmə, ozonlaşma və əsasən də yodometrik üsuldan (QOST 2070-82) geniş istifadə olunur. Sonuncu metod çox sadə və rahat olmasına baxmayaraq, çatışmazlığı da vardır. Bu çatışmazlıq əsas reaksiya ilə

yanaşı, əlavə reaksiyaların getməsilə əlaqədar dəqiq nəticələrin alınmamasıdır.

^1H NMR vasitəsilə olefin karbohidrogenlərinin miqdarının tapılması çox dəqiq metod hesab olunur. Bununla yanaşı metod, bütün yanacaqlar və fraksiyalar üçün universal deyildir. NMR metodundan istifadədən qabaq məhsulun xromatoqrafik analizi aparılaraq tərkibi identifikasiya olunmalıdır.

Bütün texnoloji hesabatlarda, neft və neft məhsullarının qrup, eləcə də kimyəvi tərkibinin təyində **orta molekul kütləsindən** istifadə olunur. Asfaltenlərin orta molekul kütləsinin tapılmasında, məlum metodlar o qədər də dəqiq nəticələr vermir. Buna səbəb, hətta duru məhlullarında onların assosiatlar əmələ gətirməsidir. NMR metodu ilə asfaltenlərin orta molekul çəkisini daha dəqiq hesablamaq mümkündür.

NMR metodu vasitəsilə termodiffuzion ayrılma yağlarında, molekulda olan naften tsikillərinin miqdarının (K_n) və şaxələnmə indeksini (I_s)

$$K_n = C[1 - 0.5(H/C)_{at}] + 1$$

$$I_s = C(C_u + C_d)$$

eləcə də göstərilənlərdən istifadə etməklə bu yağların donma temperaturunun hesablanması mümkündür.

NMR metodu vasitəsilə baza yağlarının da struktur parametrlərinin və donma temperaturunun hesablanması aparılır.

$$C_{ar}^* = f_a^* - H_{ar} (H/C)_{at}$$

NMR ^1H , ^{13}C spektroskopiyasının köməyi ilə müxtəlif sənaye proseslərinə nəzarət etmək,

hidrogenləşdirici katalitik sistemlərdə katalizatorun aktivliyini (A) və krekinqin effektivlik dərəcəsini (C) hesablamaq metodun nailiyyətlərindən hesab olunur.

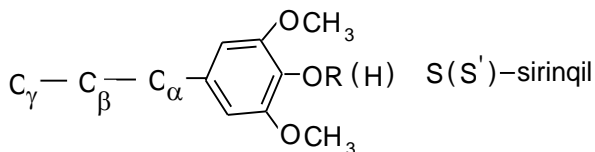
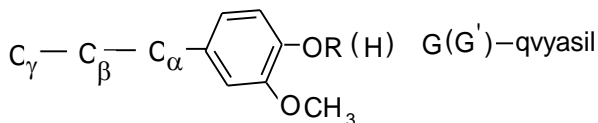
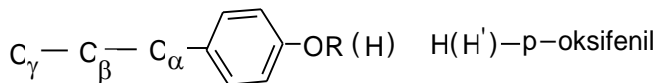
$$A = \frac{\Delta(H_{a\check{a}h} + H_{ark} + H_{a\check{a}b})}{H_{a\check{a}h} + H_{ark} + H_{a\check{a}b}}$$

$$C = \frac{\Delta H_M(H_{a\check{a}h} + H_{ark} + H_{a\check{a}b})}{H_M \Delta(H_{a\check{a}h} + H_{ark} + H_{a\check{a}b})}$$

Bütün bunlardan başqa, NMR metodundan molekulda olan funksional qrupların, kükürlü birləşmələrin təyində, qumin maddəsinin quruluşunun, fizioloji aktivliyinin öyrənilməsində və s sahələrdə geniş istifadə olunur.

Liqnin makromolekulunun təyində də ^1H və ^{13}C NMR spektroskopiyasından istifadə olunur. Bitki mənşəli üç əsas polimərdən (sellüloza, liqnin və hemisellüloza) ən az öyrəniləni liqindir.

Liqnin sellüloza ilə yanaşı bütün yerüstü bitkilərin ağaclaşmış hüceyrə divarında geniş yayılmış polimərdir. Bu birləşmə monomərlərə hidroliz olunmayan aromatik mənşəli təbii makromolekuldur. Liqnin makromolekulu əsasən p-oksifenol, qvyasil və sirinqil zvenoları şəklində təmsil olunmuş fenilpropandan ibarətdir. Bu struktur elementlərinin nisbəti fenilpropan vahidi (FPV) kimi qəbul olunur. İynəyarpaqlılarda daha çox qvyasil, enliyarpaqlılarda sirinqil, birillik bitkilərdə isə p-oksifenilpropan quruluşlu liqnin üstünlük təşkil edir.



^1H NMR spektroskopiyasının köməylə liqnin makromolekulunun struktur həlqələrini tədqiq etmək mümkündür. Liqninlər NMR-də istifadə olunan bir çox həlledicilərdə pis həll olurlar. Ona görə də asetillənmiş liqninlərlə olan tədqiqatlar üstünlük təşkil edir. Asetillənmiş liqninlərin asetillənməmişlə müqayisədə üstün cəhətlərindən biri də odur ki, onların spektri daha informativ olur.

Bütün bunlardan başqa NMR metodundan molekulda olan funksional qrupların, kükürtlü birləşmələrin təyininə, qumin maddəsinin quruluşunun, fizioloji aktivliyinin öyrənilməsində və s sahələrdə geniş istifadə olunur.

Ədəbiyyat

- 1) Kaşayev R.S. Primenenie impulsnoqo ƏMR v nefteximii i neftedobıçe. Kazanğ, 1999

- 2) Kalabin Q.A. Polonov V.M. i t.d. Količestvennaə Furęe-spektroskopie ƏMR v ximii nefti, Neteximia, 4, 1986
- 3) Novie dostijenie ƏMR v strukturnix issledovaniəx, Kazanę, 4-7 aprele 2005

ƏLAVƏLƏR

1. Nüvələr və onların spinləri

Nüvə	spin	nüvə	spin	nüvə	spin
^{111}Cd	1/2	^{65}Cu	3/2	^{91}Zr	5/2
^{113}Cd	1/2	^{63}Cu	3/2	^{10}B	3
^{13}C	1/2	^{157}Gd	3/2	^{123}Sb	7/2
^{19}F	1/2	^{155}Gd	3/2	^{43}Ca	7/2
^3He	1/2	^{71}Ga	3/2	^{133}Cs	7/2
^1H	1/2	^{69}Ga	3/2	^{59}Co	7/2
^{57}Fe	1/2	^{197}Au	3/2	^{167}Er	7/2
^{207}Pb	1/2	^{193}Ir	3/2	^{177}Hf	7/2
^{199}Hg	1/2	^{191}Ir	3/2	^{165}Ho	7/2
^{15}N	1/2	^7Li	3/2	^{139}La	7/2
^{187}Os	1/2	^{201}Hg	3/2	^{175}Lu	7/2
^{31}P	1/2	^{21}Ne	3/2	^{145}Nd	7/2
^{195}Pt	1/2	^{61}Ni	3/2	^{143}Nd	7/2
^{103}Rh	1/2	^{189}Os	3/2	^{147}Sm	7/2
^{77}Se	1/2	^{41}K	3/2	^{149}Sm	7/2
^{29}Si	1/2	^{39}K	3/2	^{45}Sc	7/2
^{109}Ag	1/2	^{87}Rb	3/2	^{181}Ta	7/2
^{107}Ag	1/2	^{23}Na	3/2	^{49}Ti	7/2
^{125}Te	1/2	^{33}S	3/2	^{235}U	7/2
^{123}Te	1/2	^{159}Tb	3/2	^{51}V	7/2
^{205}Tl	1/2	^{131}Xe	3/2	^{209}Bi	9/2
^{203}Tl	1/2	^{127}Al	5/2	^{73}Ge	9/2
^{169}Tm	1/2	^{121}Sb	5/2	^{179}Hf	9/2
^{119}Sn	1/2	^{161}Dy	5/2	^{115}In	9/2
^{117}Sn	1/2	^{163}Dy	5/2	^{113}In	9/2
^3H	1/2	^{151}Eu	5/2	^{93}Nb	9/2
^{183}W	1/2	^{153}Eu	5/2	^{87}Sr	9/2
^{129}Xe	1/2	^{127}J	5/2	^{99}Tc	9/2
^{171}Yb	1/2	^{25}Mg	5/2	^{138}La	5
^{89}Y	1/2	^{55}Mn	5/2	^{50}V	6

² H	1	⁹⁵ Mo	5/2	¹⁷⁶ Lu	7
⁶ Li	1	⁹⁷ Mo	5/2		
¹⁴ N	1	¹¹⁷ O	5/2		
⁷⁵ As	3/2	¹⁰⁵ Pd	5/2		
¹³⁵ Ba	3/2	¹⁴¹ Pr	5/2		
¹³⁷ Ba	3/2	¹⁸⁵ Re	5/2		
⁹ Be	3/2	¹⁸⁷ Re	5/2		
¹¹ B	3/2	⁸⁵ Rb	5/2		
⁸¹ Br	3/2	¹⁰¹ Ru	5/2		
⁷⁹ Br	3/2	⁹⁹ Ru	5/2		
³⁵ Cl	3/2	⁴⁷ Ti	5/2		
³⁷ Cl	3/2	¹⁷³ Yb	5/2		
⁵³ Cr	3/2	⁶⁷ Zn	5/2		

2. Bəzi maye qazların fiziki göstəriciləri

maye qaz	mayeləşmə temperaturu (K)	uçma sürəti l/saat	maye halda sıxlığı q/ml	qaz halda sıxlığı q/ml	genişlənmə həcmi
helium	4.2	1.038	0.125	1.79×10^{-4}	1:700
hidrogen	20.39	0.115	0.071	8.99×10^{-5}	1:790
azot	77.55	0.023	0.808	1.25×10^{-3}	1:650
oksigen	90.19	0.015	1.014	1.43×10^{-3}	1:797

3. Bəzi nüvələrin sahədən asılı olaraq rezonans tezlikləri.

izoto p	spin	təbii %-i	sahəyə (T) uyğun tezliklər (MHs)									
			4. 7	5. 87	7. 05	9. 4	11 .7	14. 1	16 .4	17 .6	18 .8	21. 14
¹ H	1/2	99.9 9	20 0	25 0	30 0	40 0	50 0	600	70 0	75 0	80 0	900
² H	1	0.01	30 .7	38 .4	46 .1	61 .4	76 .8	92. 1	10 7. 5	11 5. 1	12 2. 8	138 .2
¹⁴ N	1	99.6 3	14 .5	18 .1	21 .7	28 .9	36 .1	43. 4	50 .6	54 .2	57 .8	65. 05
¹⁵ N	1/2	0.37	20 .3	25 .4	30 .4	40 .6	50 .7	60. 8	70 .9 7	76 .0 4	81 .1 1	91. 3
¹⁷ O	2/5	0.04	27 .1	33 .9	40 .7	54 .2	67 .8	81. 4	94 .9	10 1. 7	10 8. 5	122 .03
¹⁹ F	1/2	100	18 8. 3	23 5. 3	28 2. 4	37 6. 5	47 0. 6	564 .69	65 8. 8	70 5. 8	75 2. 9	846 .96
³¹ P	1/2	100	81 .0 1	10 1. 3	12 1. 5	16 1. 9	20 2. 5	242 .94	28 3. 4	30 3. 6	32 3. 9	364 .4
¹³ C	1/2	1.07	50 .3	62 .9	75 .4 7	10 0. 6	12 5. 8	150 .9	17 6. 0	18 8. 6	20 1. 2	226 .34

4. Bəzi nüvələrin təyininə istifadə olunan standartlar

nüvə	spin	k.s, δ	standart	nüvə	spin	k.s, δ	standart
^1H	1/2	12-1	SiMe_4	^{43}Ca	7/2	40-(-40)	CaCl_2
^6Li	1	5-(-10)	suda 1M LiCl	^{51}V	7/2	0-(-2000)	VOCl_3
^7Li	3/2	5-(-10)	suda 1M LiCl	^{67}Zn	5/2	100-(-2700)	ZnClO_4
^{11}B	3/2	100-(-120)	$\text{Bf}_3 \cdot \text{OEt}_2$	^{77}Se	1/2	1600-(-1000)	SeMe_2
^{13}C	1/2	240-(-10)	SiMe_4	^{93}Nb	9/2	0-(-2000)	NbCl_6
^{15}N	1/2	1200-(-500)	MeNO_2	^{99}Ru	3/2	3000-(-3000)	RuO_3/Cl_4
^{17}O	5/2	1400-(-100)	H_2O	^{119}Sn	1/2	5000-(-3000)	SnMe_4
^{19}F	1/2	100-(-300)	CFCl_3	^{121}Sb	5/2	1000-(-2700)	$\text{Et}_4\text{NSbCl}_6$
^{23}Na	3/2	10-(-60)	suda 1M NaCl	^{129}Xe	1/2	2000-(-6000)	XeOF_4
^{27}Al	5/2	200-(-200)	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	^{133}Cs	7/2	300-(-300)	CsBr
^{29}Si	1/2	100-(-400)	SiMe_4	^{195}Pt	1/2	9000-(-6000)	Na_2PtCl_6
^{31}P	1/2	230-(-200)	H_3PO_4	^{199}Hg	1/2	500-(-3000)	HgMe_2

5. Bəzi üzvi maddələr üçün müşahidə oblastları

R	CH ₃ - R	- CH ₂ - R	- CH - R
Alkil 1.5-1.6	0.8 - 1.4	1.25 -	1

a) funksional qrupdan bir karbon atomu ilə aralı olan alkil qrupları

- C-N	0.9 - 1.1	1.2 - 1.6
- C-N-COR	1.2	
- C- CO-R	0.9 - 1.1	1.6 -
1.9		
- C- CO-OR (yaxud NR ₂)	1.1 - 1.2	1.9 -
2.3		
- C- COCl	1.7	
- C- C=	1.3	1.2 - 1.6
- C- Ar	1.1 - 1.5	1.6 - 1.8
- C-OR	1.1 - 1.3	1.2 -
1.8		
2.0		
- C-O- COR və		
- C-O-Ar	1.1 - 1.3	1.5
- C- Cl	1.4 - 1.6	1.6 -
2.0		
1.4-1.6		
- C-Br	1.6 - 1.8	1.7 -
2.0		
1.7-1.8		
- C-J	1.9 - 2.0	1.7 - 1.9
1.4-1.6		
- C-SO ₂ R	1.6	2.2
- C-NO ₂	1.6	2.1

b) funksional qrupa birləşmiş alkil qrupları

- Si	0	1
------	---	---

- C=C-	1.5 - 2.1	1.8 -
2.3 2.8		
- C=C-COR	1.9 - 2.1	
2.4		
-C=C-OR		
2.9		
-Ar	2.1 - 2.5	2.5 -
3.0 2.7-2.9		
- C≡N	2.0	

R	CH ₃ - R	- CH ₂ - R	- CH - R
---	---------------------	--------------------------	-------------

- Cl	3.1	3.3-3.6
3.9-4.1		
- Br	2.6	3.3-3.6
4.0-4.2		
- J	2.1	3.0-3.2
4.2		
- F	4.3	
- S-OR	2.5	
- SO ₂ R	3.1	2.9
- SO ₂ Cl	3.6	
- SO ₂ F	3.3	3.3
- NO ₂	4.3	4.4
4.7		
- OH	3.4	3.6
3.8		

aromatik protonlar

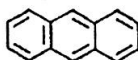


7.27



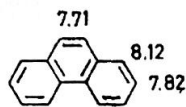
7.46

7.81



8.31 7.91

7.39



8.93 7.88

7.71

8.12

7.82

7.46



7.06

8.50



6.60

7.40



7.04

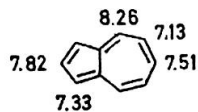
7.19



6.05

6.62

7.70



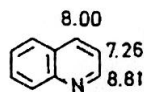
7.82

7.33

8.26

7.13

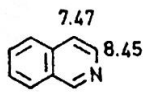
7.51



8.00

7.26

8.81



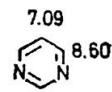
7.47

8.45

9.13



8.50



7.09

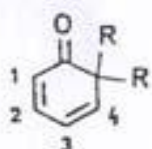
8.60

9.15

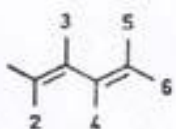
6. Bəzi maddələr üçün spin-spin qarşılıqlı təsirlərinin qiymətləri

Quruluş

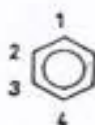
Sabitlər



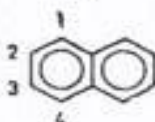
$J(1,2)$	$J(1,3)$	$J(1,4)$	$J(2,3)$	$J(2,4)$	$J(3,4)$
9,76	0,90	0,88	5,78	1,80	9,45



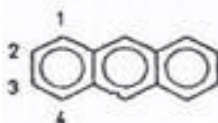
$J(1,2)$	$J(1,3)$	$J(1,4)$	$J(1,5)$	$J(1,6)$
1,74	10,17	-0,86	0,60	1,30
$J(2,3)$	$J(2,4)$	$J(2,5)$		$J(3,4)$
17,05	-0,83	0,60		10,41



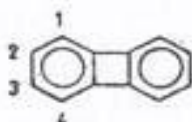
$J(1,2)$	$J(1,3)$	$J(1,4)$	$J(2,3)$
7,54	1,37	0,66	7,54



8,28	1,24	0,74	6,85
------	------	------	------



8,55	1,20	0,82	6,59
------	------	------	------



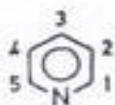
6,87	0,82	1,04	8,34
------	------	------	------



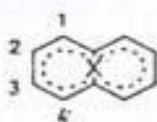
1,75	0,85	1,4	3,3
------	------	-----	-----



5,00	1,06	2,80	3,50
------	------	------	------

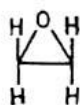


4,88	1,24	1,00	7,67
$J(1,5)$	$J(2,4)$		
-0,13	1,97		



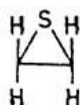
X	$J(1,2)$	$J(1,3)$	$J(1,4)$	$J(2,3)$
CH ₂	8,97	-0,02	1,46	9,19
O	8,77	0,28	1,13	9,28
NH	8,82	0,05	1,50	9,31
				28
				28
				29

əlavə 6-nın davamı



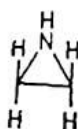
$^3J_{\text{цис}}$	$^3J_{\text{транс}}$	2J
4,45	3,1	5,5

15



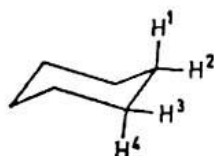
7,15	5,65	< 0,4
------	------	-------

15



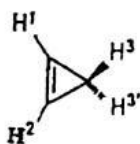
6,3	3,8	2,0
-----	-----	-----

15



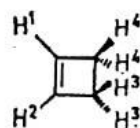
$J(1,2)$	$J(1,3)$	$J(1,4)$	$J(2,3)$
-13,05	3,65	13,12	2,96

16



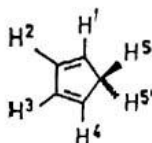
$J(1,2)$	$J(1,3)$
1,3	1,75

17



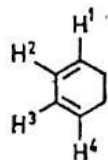
$J(1,2)$	$J(1,3)$	$J(1,4)$	$J(3,3')$	$J(3,4)$	$J(3,4')$
2,85	-0,35	1,0	-12,00	4,65	1,75

18



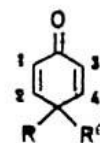
$J(1,2)$	$J(1,3)$	$J(1,4)$	$J(2,3)$	$J(1,5)$	$J(2,5)$
5,05	1,09	1,98	1,91	1,33	-1,51

19



$J(1,2)$	$J(1,3)$	$J(1,4)$	$J(2,3)$
9,64	1,02	1,12	5,04

19



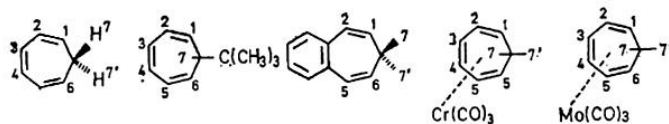
$J(1,2)$	$J(1,8)$	$J(1,4)$	$J(2,4)$
10,2	1,9	0,1	3,0

20

əlavə 6-nın davamı

monoəvəzolunmuş benzolda H-H sabitinə S(J) əvəzedicisinin təsiri

J_{ij}	F	Cl	Br	I	NO ₂	OCH ₃
12	+0,81	+0,61	+0,53	+0,39	+0,77	+0,79
13	-0,34	-0,23	-0,27	-0,25	-0,20	-0,32
14	-0,24	-0,16	-0,20	-0,19	-0,16	-0,22
15	+1,21	+0,87	+0,71	+0,51	+1,02	+1,33
23	-0,04	+0,03	-0,05	-0,04	-0,07	-0,16
24	+0,39	+0,34	+0,36	+0,37	+0,08	+0,38



$J(1,2)$	8,9	8,75	10,14	8,2	8,4
$J(1,3) + J(1,4)$	1,48	1,50	—	1,27	1,38
$J(1,5)$	—	—	-0,25	—	—
$J(1,6)$	—	—	0,22	—	—
$J(2,3)$	5,51	5,59	—	6,97	6,81
$J(2,4)$	0,72	0,54	—	0,73	0,77
$J(2,5)$	0,69	0,76	0,57	0,51	0,34
$J(3,4)$	11,17	10,96	—	8,45	8,43
$J(1,7)$	} 6,7	5,89	6,47	3,17	2,75
$J(1,7')$		—		8,90	8,70
$J(2,7)$	} 0,4	-1,42	-0,74	-1,07	-1,32
$J(2,7')$		—		0,92	0,94
$J(3,7)$	—	0,32	—	—	—
$J(7,7')$	-13,0	—	—	-14,05	-14,14
Литература	11	12	13	14	11

7. Bəzi nüvələr üçün η_{NOE} və η_{INEPT} əmsallarının qiyməti

X	^{11}B	^{13}C	^{15}N	^{29}Si
η_{NOE}	1.56	1.99	-4.93	-2.52
η_{INEPT}	3.12	3.98	-9.86	-5.03

8. Polinqə görə elektromənilik

qruplar üzrə elementlər							d-elementləri									
H 2.2							S c 1. 3	T i 1 . 5	V 1 . 6	C r 1 . 6	M n 1 . 5	F e 1 . 8	C o 1 . 8	N i 1 . 8	Ci 1. 9	Z n 1. 6
Li 0.98	B e 1. 5 7	B 2. 0 4	C 2. 5 5	N 3. 0 4	O 3. 4 4	F 3. 9 8	Y 1. 2	Z r 1 . 4	N b 1 . 6	M o 1 . 8	T c 1 . 9	R u 2 . 2	R h 2 . 2	P d 2 . 2	A g 1. 9	C d 1. 7
Na 0.93	M g 1. 3 1	A l 1. 6 1	Si 1. 9	P 2. 1 9	S 2. 5 8	C l 3. 1 6	L a 1. 1	H f 1 . 3	T a 1 . 5	W 1 . 7	R e 1 . 9	O s 2 . 2	İ r 2 . 2	P t 2 . 2	2. 4	1. 9
K 0.82	C a 1. 1	G a 2. 0 1	G e 2. 0 1	A s 2. 1 8	S e 2. 5 5	B r 2. 9 6	f-elementləri								hamısı 1.1-1.3	
Rb	S	İn	S	S	T	J										

0.82	r 0. 9 5	1. 7 8	n 1. 9 6	b 2. 0 5	e 2. 1	2. 6 6	
Cs 0.7	B a 0. 9	Tl 1. 8	P b 1. 8	Bi 1. 9	P o 2. 0	A t 2. 2	

9. Bəzi həlledicilərin fiziki göstəriciləri

həllədi ci	brutto formul	mol. çək	don. tem	qay. tem	sıxlıq	kim. sür.	
						$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$
sirkə tur.	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 2	60.05	16.7	117.9	1.05	2.1	2 17
aseton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58.1	-94.7	56.3	0.790	2.05	30 20
asetonit ril	C_2H_3 N	41.05	-44	81.6	0.777	1.93	1 11
benzol	C_6H_6	78.1	5.5	80.1	0.879	7.16	12
kar.-4- xlor	CCl_4	153.8	-23	76.7	1.584	---	9
xlorof orm	CHCl_3	119.3	-63.5	61.1	1.480	7.26	77
tsikloh eks.	C_6H_{12}	84.2	6.6	80.7	0.774	1.4	2
dietil efiri	C_4H_{10} O	74.1	-116.2	34.5	0.713 8	1.2 3.5	1 6
dixlorm et.	CH_2Cl 2	84.9	-95.1	39.8	1.315	5.31	53.7
N,N- dimetilf or	C_3H_7 NO	73.1	-60.4	153.0	0.944	2.9 8.0	3 3 16
DMS O	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ O	78.1	18.5	189.0	1.096	2.49	39.5
dioksa n	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 2	88.1	11.8	101.3	1.028	3.53	66.3
etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46.1	-114.1	78.3	0.785	1.1 3.65	17 56
etilaset at	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 2	88.1	-83.9	77.1	0.895	1.2 2.0 4.1	1 6 17
Metan	CH_4O	32.0	-97.7	64.7	0.787	3.31	4

ol							
morfolin	C ₄ H ₉ NO	87.1	-3.1	128.9	1.005	2.6 3.9	4 6
piridin	C ₅ H ₅ N	79.1	-41.6	115.3	0.978	7.21 7.57 8.72	12 13 14
toluol	C ₇ H ₈	92.1	-94.9	110.6	0.867	2.09 7.01 7.09	2 13
su	H ₂ O	18.02	0	100	0.997	4.72	-